PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 2 — 15. Januar 1932 — Redaktionsschluß für Nr. 4 am 1. Februar 1932. — 33. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

J. G. Kirkwood, Polarisierbarkeiten, Suszeptibilitäten, und van der Waalssche Kräfte der Atome mit mehreren Elektronen. S. 57.

H. Schardin, Bemerkungen zum Druckausgleichsvorgang in einer Rohrleitung. S. 60.

A. Gatterer, Zur quantitativen Spektraluntersuchung von Gasgemischen. S. 64.

A. Carrelli, Über die Kernstruktur. S. 73.

E. Neusser, Zur van der Waalsschen Gleichung der Edelgase. S. 76.

W. Harries und A. v. Hippel, Eine neue Quecksilberlampe aus Glas oder Quarz für Laboratorium und Praktikum. S. 81.

W. Binder, Messung der Phasen- und Amplitudenkurven von elektrodynamischen Lautsprechern. (Mitteilung aus dem Heinrich-Hertz-Institut für Schwingungsforschung.) S. 85.

M. v. Brandenstein und H. Klumb, Über die Verwendung organischer Substanzen in der Hochvakuumtechnik, insbesondere bei dem Betrieb von Hochvakuum-Pumpen. S. 88.

Besprechungen:

L. Gay, Cours de Chimie-Physique. I. Bd. S. 93.

Handbuch der anorganischen Chemie. Hrsg. von R. Abegg, Fr. Auerbach und I. Koppel. Vierter Band, dritte Abteilung, zweiter Teil, A, Lieferung 1. S. 94.

P. Debye, Molekülstruktur. Leipziger Vorträge 1931. S. 94.

H. Barkhausen, Elektronenröhren. I. Band. S. 95.

Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung — Agfa — der I. G. Farbenindustrie. Bd. II. S. 95.

K. K. Darrow, Elementare Einführung in die physikalische Statistik. S. 95.

H. Thiene, Glas. Bd. I. S. 96.

W. C. Schumann, Elektromagnetische Grundbegriffe. S. 96.

S. Frank, Meßentladungsstrecken (Ionenstrecken). S. 96.

Personalien. S. 96.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Polarisierbarkeiten, Suszeptibilitäten und van der Waalssche Kräfte der Atome mit mehreren Elektronen.

Von John G. Kirkwood[1]).

I.

In dieser Arbeit leiten wir einfache Formeln für die Polarisierbarkeiten, die diamagnetischen Suszeptibilitäten, und die van der Waalsschen Kräfte der Atome mit mehreren Elektronen ab. Dazu benutzen wir eine angenäherte Störungsmethode, die wegen ihrer Einfachheit ein besonderes Interesse verdient[2]). Für die gestörte Wellenfunktion eines Elektrons wurde der folgende Ansatz gemacht:

$$\psi = \psi_0 (1 + \lambda v) \qquad (1)$$

wo ψ_0 die ungestörte Wellenfunktion und v das Störungspotential bedeutet. Der Parameter λ wurde dann durch das Variationsprinzip bestimmt, indem man ihn so wählte, daß

$$\delta \int \bar{\psi} H \psi \, d\tau = 0. \qquad (2)$$

Hier ist H der Hamiltonsche Operator $(h^2/8\pi^2 m)\,\Delta - V$, wo V die gesamte Potentialenergie des Systems bedeutet. Auf diese Weise wurde der Wert $4a_0^3$ für die Polarisierbarkeit des Wasserstoffatoms berechnet. Dieser Wert stimmt mit der richtigen Polarisierbarkeit[1]) $4 \cdot 5a_0^3$ ziemlich gut überein. Hier bedeutet a_0 den Bohrschen Radius des Wasserstoffatoms. Auch ergibt sich die Wechselwirkungsenergie zweier Wasserstoffatome bei großen Abständen als $-12\,E_0/(R/a_0)^6$, die dem genauen Werte[2]) $-12 \cdot 94\,E_0/(R/a_0)^6$ nahekommt.

Wir versuchen hier die Methode auf Atome mit mehreren Elektronen anzuwenden, wo eine genaue Kenntnis der Wellenfunktionen fehlt. So erhalten wir einfache Formeln, die die Polarisierbarkeit und die van der Waalsschen Kräfte durch die Anzahl der Elektronen und die elektrischen Trägheitsmomente der Atome beschreiben. Von besonderem Interesse ist eine Formel, die die Polarisierbarkeit in Zusammenhang mit der diamagnetischen Suszeptibilität bringt. Obwohl die Ergebnisse nicht große Genauigkeit be-

1) International Research Fellow, z. Z. am Physikalischen Institut, Leipzig.

2) H. R. Hassé, Proc. Camb. Phil. Soc. **26**, 542, 1930; J. E. Lennard Jones, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 602, 1930; J. C. Slater u. J. G. Kirkwood, Phys. Rev. **31**, 682, 1931.

1) Waller, Zeitschr. f. Phys. **38**, 635, 1926.

2) Eisenschitz u. London, Zeitschr. f. Phys. **60**, 491, 1930.

anspruchen können, da sie nicht auf strengen theoretischen Grundlagen aufgebaut sind, so glauben wir doch, daß sie nicht ohne Interesse sind. Durch den ziemlich guten Erfolg, den ihre Anwendung auf die Edelgase aufweist, wird die Erwartung bestätigt.

II.

Wir nehmen an, daß die gestörte Wellenfunktion jedes einzelnes Elektrons j eines Atoms, das n Elektronen enthält, geschrieben werden kann:

$$\psi_j = \psi_{0j}(1 + \lambda v_j), \tag{3}$$

wo ψ_{0j} die ungestörte Wellenfunktion dieses Elektrons und v_j sein Störungspotential bedeutet. Aus den ψ_j kann man $n!$ lineare unabhängige Atomwellenfunktionen nullter Näherung bilden, wenn man alle möglichen Permutationen der Elektronkoordinaten auf das Produkt

$$\psi_p = \prod_{j=1}^{n} \psi_{0j}(1 + \lambda v_j) \tag{4}$$

ausführt. Wenn man nur Störungsglieder erster Ordnung behalten will, so kann man schreiben.

$$\psi_p = \psi_{0p}\left(1 + \lambda \sum_{j=1}^{n} v_j\right) = \psi_{0p}(1 + \lambda v_p), \tag{5}$$

wo

$$\psi_{0p} = \prod_{j=1}^{n} \psi_{0j}$$

und v das gesamte Störungspotential des Atoms bedeutet. Nun bildet man die antisymmetrische Atomwellenfunktion in bekannter Weise durch lineare Kombinationen der ψ_p:

$$\Psi = \sum^{n!} a_p \psi_p = \sum^{n!} a_p \psi_{0p}(1 + \lambda v_p). \tag{6}$$

Wenn wir annehmen, daß der Elektronenspin in den ψ_{0j} berücksichtigt wird, so haben die Koeffizienten a_p die Werte $+1/\sqrt{n!}$ und $-1/\sqrt{n!}$. Diese Tatsache ist jedoch hier bedeutungslos. da wir nicht einen expliziten Ausdruck für Ψ brauchen.

Wenn ein homogenes elektrostatisches Feld F auf das Atom wirkt, so wird das Störungspotential v gegeben durch

$$v = -e \sum_{k=1}^{3} \sum_{j=1}^{n} F_{x_k} x_{jk}, \tag{7}$$

wo die x_{jk} die rechtwinkeligen Koordinaten der Elektronen, und F_{x_k} die zugehörigen Komponenten des Feldes F bedeuten. Dieses Potential ist bekanntlich invariant in bezug auf beliebige Permutationen der Elektronenkoordinaten. Infolgedessen können wir schreiben

$$\Psi = (1 + \lambda v) \sum^{n!} a_p \psi_{0p} = \Psi_0 (1 + \lambda v), \tag{8}$$

wo Ψ_0 die ungestörte Atomwellenfunktion bedeutet.

Bei den Edelgasatomen, und zwar bei den meisten unpolaren Molekülen verschwindet das Glied erster Ordnung der Störungsenergie. In diesem Falle können wir die Störungsenergie zweiter Ordnung ε folgendermaßen ausdrücken. Wenn wir das Energieintegral

$$\varepsilon = \int [\bar{\Psi} H \Psi - \bar{\Psi}_0 H_0 \Psi_0]\, d\tau$$

auswerten, so finden wir

$$\varepsilon = \int \ldots \int \left[2 v q - \frac{e^2 a_0}{2} F(q) \right] \bar{\Psi}_0 \Psi\, d\tau_1 \ldots d\tau_n \tag{9}$$

mit

$$q = \lambda v$$

und

$$F(q) = (1 + q) \sum_{j=1}^{n} \{\Delta_j q + 2\,(\mathrm{grad}_j q \cdot \mathrm{grad}_j \ln \Psi_0)\}. \tag{10}$$

Wenn wir das zweite Glied von Gleichung (9) mittels des Greenschen Satzes umwandeln, so erhalten wir mit der Bedingung, daß

$$\int (1 + q)\, \Psi_0^2\, (\mathrm{grad}\, q \cdot df)$$

auf den Grenzen verschwindet:

$$\varepsilon = \int \ldots \int \left[2 v q + \frac{e^2 a_0}{2} \sum_{j=1}^{n} \mathrm{grad}_j^2 q \right] \bar{\Psi}_0 \Psi_0\, d\tau_1 \ldots d\tau_n. \tag{11}$$

Wenn wir den Wert λv für q in das Integral einsetzen, gewinnen wir

$$\varepsilon = 2\lambda \overline{v^2} + \frac{e^2 a_0 \lambda^2}{2} \sum_{j=1}^{n} \overline{\mathrm{grad}_j^2 v}, \tag{12}$$

wo der horizontale Strich eine Mittelwertbildung nach der Formel

$$\bar{q} = \int \ldots \int \bar{\Psi}_0 q \Psi_0 d\tau_1 \ldots d\tau_n$$

andeutet. Aus Gleichungen (7) und (12) erhalten wir

$$\overline{v^2} = e^2 F^2 \{\alpha^2 \Theta_x + \beta^2 \Theta_y + \gamma^2 \Theta_z + 2\alpha\beta\Theta_{xy} + 2\alpha\gamma\Theta_{xz} + 2\beta\gamma\Theta_{yz}\}, \tag{13}$$

wo α, β und γ die Richtungskosinus des Feldes F in bezug auf das im Atom festgelegte Koordinatensystem $[x, y, z]$ bedeuten, während

$$\Theta_x = \sum_{j=1}^{n} \overline{x_j^2};\quad \Theta_{xy} = \sum_{j \neq k}^{n,n} \overline{x_j y_k} \text{ usw.}$$

Man kann im allgemeinen dieses Koordinatensystem so wählen, daß Θ_{xy}, Θ_{yz} und Θ_{xz} verschwinden. Weiter erhält man die einfache Beziehung:

$$\sum_{\gamma=1}^{n} \overline{\operatorname{grad}_\gamma^2 v} = n e^2 F^2. \tag{14}$$

Zusammenfassend gewinnen wir also aus Gleichung (12), (13) und (14) die Beziehung

$$\varepsilon = e^2 F^2 \left\{ \frac{n e^2 a_0}{2} \lambda^2 + 2[\alpha^2 \Theta_x + \beta^2 \Theta_y + \gamma^2 \Theta_z] \lambda \right\}. \tag{15}$$

Wir sollen nunmehr λ durch die Beziehung bestimmen

$$\frac{\delta \varepsilon}{\delta \lambda} = 0. \tag{16}$$

Nachdem diese Gleichung den Wert von λ geliefert hat, und alle Längen durch a_0 ausgedrückt worden sind, erhalten wir

$$\varepsilon = -\frac{2 a_0^3}{n} [\alpha^2 \Theta_x + \beta^2 \Theta_y + \gamma^2 \Theta_z]^2 F^2. \tag{17}$$

Ist α_0 die Polarisierbarkeit, so gilt allgemein

$$\varepsilon = -\alpha_0 F^2 / z,$$

α_0 selbst ergibt sich also aus der Gleichung

$$\alpha_0 = -\frac{4 a_0^3}{n} [\alpha^2 \Theta_x + \beta^2 \Theta_y + \gamma^2 \Theta_z]^2. \tag{18}$$

Wenn wir einen Mittelwert über alle Orientierungen des Atoms in bezug auf die Feldrichtung bilden, so erhalten wir

$$\alpha_0 = -\frac{4 a_0^3}{5 n} \Theta_0^2 \tag{19}$$

mit

$$\Theta_0^2 = \Theta_x^2 + \Theta_y^2 + \Theta_z^2 + \frac{2}{3}(\Theta_x \Theta_y + \Theta_x \Theta_z + \Theta_y \Theta_z).$$

Wenn das Atom kugelsymmetrisch ist, so vereinfacht sich die Formel zu

$$\alpha = -\frac{4 a_0^3}{9 n} [\Sigma \overline{r^2}]^2. \tag{20}$$

Es ist uns also gelungen, die Polarisierbarkeit eines Atoms durch die Anzahl seiner Elektronen und die mittleren Hauptträgheitsmomente seiner Elektronenverteilung auszudrücken.

Im Anschluß an Gleichung (20) können wir noch eine andere interessante Beziehung ableiten. Wir erinnern uns, daß die diamagnetische Suszeptibilität eines einatomigen Gases durch die bekannte Formel[1]) dargestellt wird

$$\chi = -\frac{e^2 L a_0^2}{6 m c^2} \Sigma \overline{r^2}, \tag{21}$$

wo L die Anzahl der Atome pro gr., m die Masse des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Aus Gleichungen (20) und (21) erhalten wir

$$\chi = -\frac{e^2 L a_0^{1/2}}{4 m c^2} \sqrt{n \alpha_0}. \tag{22}$$

Die Suszeptibilität ist nach Gleichung (22)[2]) proportional der Quadratwurzel des Produkts der Polarisierbarkeit und der Anzahl der Elektronen.

Wir haben die Suszeptibilitäten der Edelgase mittels Gleichung (22) berechnet. Wir haben auch die Suszeptibilität des Wasserstoffmoleküls berechnet, obwohl man nicht erwarten wird, daß die Formel im Falle mehratomiger Moleküle streng gültig ist. Die Ergebnisse werden in Tabelle I zusammengestellt. Statt χ selbst haben wir die Volumensuszeptibilität $\varkappa$ angegeben. Sie ist mit χ durch die folgende Beziehung verknüpft

$$\chi = \varkappa / \varrho,$$

wo ϱ die Dichte bedeutet. Die Übereinstimmung der berechneten Suszeptibilitäten mit den experimentellen Werten, soweit sie zur Verfügung stehen, ist tatsächlich ganz gut. Sie gibt uns Zuversicht in dem empirischen Werte der oben abgeleiteten Näherungsformeln.

Man könnte z. B. Gleichung (22) benutzen, um die Polarisierbarkeiten der Ionen zu berechnen, denn Angaben über Suszeptibilitäten stehen in vielen Fällen zur Verfügung, wo es keine über Polarisierbarkeiten gibt.

Tabelle I.

Magnetische Suszeptibilitäten einiger Gase bei 20° C und 1 atm.

	n	$\alpha \cdot 10^{24}$ (cm³)	$-10^6 \varkappa$ (ber.)	$-10^{-6} \varkappa$ (beob.)
He	2	0,205	0,000083	0,000078
Ne	10	0,390	0,000 26	0,000 28
A	18	1,63	0,000 71	0,000 75
Kr	36	2,45	0,001 24	
Xe	54	4,00	0,001 94	
H_2	2	0,82	0,000 170	0,000 165

1) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **29**, 727, 1927; 30, 27, 1927.

1) J. P. Vinti hat später dieselbe Formel durch eine ganz verschiedene Methode gewonnen. Er ist von der gewöhnlichen Dispersionsformel

$$\alpha_0 = \frac{1}{m} \left(\frac{e h}{2 \pi} \right)^2 \sum_k' \frac{f_{0k}}{(E_k - E_0)^2 - \nu^2}$$

ausgegangen. Mit Hilfe der Summensätze und einer speziellen Voraussetzung über den Schwerpunkt des Termsystems E_{0k} ist er zur Formel (22) gelangt.

III.

Die Wechselwirkungsenergie zweier Atome läßt sich bei großen Abständen in ganz ähnlicher Weise bestimmen. Wenn wir von der Erscheinung des Elektronenaustausches absehen, können wir die Wellenfunktion des Systems folgendermaßen schreiben:

$$\Psi = \Psi_1 \Psi_2. \tag{23}$$

Wir setzen wie im Falle der Polarisation durch ein elektrostatisches Feld voraus, daß

$$\Psi = \Psi_0 (1 + \lambda v).$$

Wenn wir uns auf das Dipolglied des Störungspotentials beschränken, haben wir

$$v = \frac{e^2}{R^3} [X_1 X_2 + Y_1 Y_2 - 2 Z_1 Z_2], \tag{24}$$

wo R den Abstand zwischen den elektrischen Zentren der Atome bedeutet und

$$X_1 = \sum_{j=1}^{n_1} x_{1j}; \quad X_2 = \sum_{k=1}^{n_2} x_{2k} \text{ usw.}$$

Das Koordinatensystem $[x_1, y_1, z_1]$ wird im ersten Atome mit seiner z-Achse parallel zu R festgelegt, und das System $[x_2, y_2, z_2]$ wird im zweiten Atome mit seinen Achsen parallel zu $[x_1, y_1, z_1]$ gerichtet. Die Anzahlen der Elektronen im ersten und im zweiten Atome sind beziehungsweise n_1 und n_2. Die Bestimmung der Störungsenergie erfolgt genau wie im Polarisationsproblem, obwohl die Berechnung etwas umständlicher ist. Wir geben hier nur das Endergebnis an. Ferner beschränken wir uns auf kugelsymmetrische Atome, da der Ausdruck im allgemeinen Falle sehr verwickelt wird. Dann finden wir

$$\varepsilon = -\frac{8}{9} \frac{E_0}{R^6} \frac{[\Sigma \overline{r_1^2}]^2 [\Sigma \overline{r_2^2}]^2}{n_1 \Sigma \overline{r_2^2} + n_2 \Sigma \overline{r_1^2}}, \tag{25}$$

wo E_0 die Energie des Grundzustandes des Wasserstoffatoms bedeutet. Alle Längen werden als Vielfache der Einheit a_0 gemessen. Wenn die Atome gleicher Art sind, geht der Ausdruck über in

$$\varepsilon = -\frac{4}{9} \frac{E_0}{R^6} \frac{[\Sigma \overline{r^2}]^3}{n}. \tag{26}$$

Aus Gleichungen (20) und (26) erhalten wir auch die folgende Beziehung zwischen ε und α_0

$$\varepsilon = -\frac{3}{2} \frac{E_0 a_0^{5/2}}{R^6} \sqrt{n a_0^3}. \tag{27}$$

Diese letzte Beziehung ist beinahe identisch mit einer früher erhaltenen Formel, die wir mit Hilfe wasserstoffähnlicher Wellenfunktionen abgeleitet haben[1]). Aber in jener Formel trat die Anzahl der Elektronen in der äußeren Schale statt der gesamten Anzahl im Atome auf. Aus ihr haben wir die van der Waalssche Anziehungskonstante einer Reihe von Gasen mit ziemlich gutem Erfolg berechnet. Bei dieser Berechnung wurde das Abstoßungspotential des Atoms durch eine aus der van der Waalsschen B-Konstante ermittelte starre Kugel ersetzt. Nach diesem Verfahren würde Gleichung (27) für die A-Konstante zu große Werte liefern. Aber nach unserer Meinung würde sich Gleichung (27) überlegen zeigen, wenn das Abstoßungspotential richtig berücksichtigt wäre. Wegen des Fehlens genauer Kenntnis der Abstoßung muß diese Frage jedoch vorläufig unentschieden bleiben.

Zum Schluß möge noch der Näherungscharakter der hier abgeleiteten Beziehungen betont sein.

(Eingegangen 25. November 1931.)

1) J. C. Slater u. J. G. Kirkwood, loc. cit.

Bemerkungen zum Druckausgleichsvorgang in einer Rohrleitung.

Von H. Schardin.

Beim plötzlichen Eindringen von Luft in einen luftverdünnten Raum entsteht ein Knall. Entgegen der naheliegenden Vermutung, dieser Knall habe seine Ursache in einer Verdünnungswelle, haben C. Cranz und der Verfasser (Zeitschr. f. Phys. **56**, 170, 1929) gezeigt, daß die Entstehung dieses Knalles auf die Stoßwelle zurückzuführen ist, die in den luftverdünnten Raum hineinläuft. Evakuiert man ein längeres Rohr bis zu einem Druck von etwa 500 mm Hg, und öffnet plötzlich ein Ende, so hört man dort erst nach einer Zeit einen Knall, die der Laufzeit der Stoßwelle durch das Rohr bis zum anderen (geschlossenen) Ende und zurück entspricht. Die Verdünnungswelle ist nicht zu hören. Führt man einen solchen Versuch aus, so zeigt es sich, daß ein ausgesprochenes Maximum des Knalles bei einer bestimmten Verdünnung vorhanden ist. Man sollte zunächst annehmen, daß der Knall um so stärker werden müßte, je größer die Verdünnung ist. Das ist jedoch nicht der Fall.

Im folgenden seien die in Frage kommenden physikalischen Vorgänge etwas näher betrachtet, um die eben erwähnte und einige andere — auch technisch wichtige — Erscheinungen erklären zu können.

Breitet sich in einem Gas vom Ruhezustande p_0 (Druck), ϱ_0 (Dichte), T_0 (abs. Temperatur)

und der Schallgeschwindigkeit a_0 eine endliche Störung aus, so ist die Stoffgeschwindigkeit u in einem Punkte dieser Störung vom Zustande p, ϱ, T unter Voraussetzung adiabatischer Zustandsänderung und einer Ausbreitung der Störung in positiver Richtung:

$$u = \frac{2a_0}{k-1}\left[\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{2k}} - 1\right]^{1}). \qquad (I)$$

Der Zustand p, ϱ, T breitet sich für ein äußeres, ruhendes Koordinatensystem mit der Geschwindigkeit $c = u + a$ aus (a ist die Schallgeschwindigkeit für die Temperatur T). Daraus folgt durch Einsetzen des für u in (I) angegebenen Wertes und unter Verwendung der Beziehung für die Schallgeschwindigkeit $a = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{2k}} a_0$:

$$c = \frac{2a_0}{k-1}\left[\frac{k+1}{2}\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{2k}} - 1\right]. \qquad (II)$$

Handelt es sich um einen Verdichtungsstoß, der ja nicht der adiabatischen Zustandsänderung folgt, so lassen sich durch eine Kontinuitäts-, Impuls- und Energiebetrachtung folgende Beziehungen zwischen Druck p, Stoffgeschwindigkeit u und Wellengeschwindigkeit w des Verdichtungsstoßes ableiten:

$$w = \frac{k+1}{4}u + \sqrt{\left(\frac{k+1}{4}\right)^2 u^2 + a_0^2} \qquad (III)$$

$$\frac{p}{p_0} = 1 + k\frac{uw}{a_0^2}\,^{2}). \qquad (IV)$$

Mit diesen vier Gleichungen versuchen wir nun die Lösung folgender Aufgabe: In einem sehr langen Rohr sei bei $x = 0$ eine Scheidewand und der Druck anfangs links (p_0') größer als rechts (p_0'') von dieser Scheidewand. Zur Zeit $t = 0$ werde die Scheidewand sehr schnell herausgezogen. Wie sieht dann zu einer beliebigen Zeit die Druckverteilung im Rohr aus?

Man könnte vermuten, daß der gesamte Drucksprung $p_0' - p_0''$ sich nach rechts als Stoßwelle ausbreitet. Doch das ist nicht möglich; denn dann müßte (entsprechend Gleichung (III) und (IV)) der ganzen links von der Scheidewand vorhandenen Gasmasse plötzlich die Geschwindigkeit u erteilt werden. Der Drucksprung in der nach rechts laufenden Stoßwelle muß also einen kleineren Wert $p_1 - p_0''$ annehmen (wo $p_0' > p_1 > p_0''$). Im ersten Augenblick wird dann auch links ein Verdünnungsstoß $p_0' - p_1$ sich ausbreiten (s. Fig. 1). Dessen Front muß jedoch sofort anfangen sich zu verflachen[1]), so daß wir keinen exakten Stoß mehr haben, sondern eine endliche Störung, die sich entsprechend den Gleichungen (I) und (II) ausbreitet, wenn man

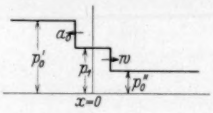


Fig. 1.

durch Vorzeichenänderung berücksichtigt, daß die Fortpflanzung in negativer Richtung erfolgt:

$$u = \frac{2a_0}{k-1}\left[1 - \left(\frac{p}{p_0'}\right)^{\frac{k-1}{2k}}\right] \qquad (Ia)$$

$$c = \frac{2a_0}{k-1}\left[1 - \frac{k+1}{2}\left(\frac{p}{p_0'}\right)^{\frac{k-1}{2k}}\right]. \qquad (IIa)$$

Die Druckverteilung muß also zur Zeit t wie in Fig. 2 aussehen: Nach rechts breitet sich

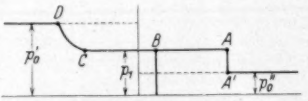


Fig. 2.

mit der Geschwindigkeit w_1 die Stoßwelle A aus. Für sie gelten die Gleichungen:

$$w_1 = \frac{k+1}{4}u_1 + \sqrt{\left(\frac{k+1}{4}\right)^2 u_1^2 + a_0^2} \qquad (IIIa)$$

$$\frac{p_1}{p_0''} = 1 + k\frac{u_1 w_1}{a_0^2}. \qquad (IVa)$$

Nach links läuft die Verdünnungswelle DC. Die Geschwindigkeit ihrer Front D ist nach Gleichung (IIa) gleich $-a_0$. B stelle den Ort dar, an dem sich die Gasmassen berühren, die vorher durch die Scheidewand getrennt waren.

Links und rechts von B müssen aus Gründen der Stetigkeit sowohl die Geschwindigkeit als auch der Druck gleich groß sein; wir setzen dafür u_1 bzw. p_1. Verschieden sind dagegen die Temperatur und die Dichte. Links von B ist die Temperatur infolge der adiabatischen Expansion gesunken, während sie rechts durch die Kompression nach der dynamischen Adiabate gestiegen ist. Es ist somit in B ein Temperatursprung vorhanden. Dieser wird natürlich

1) Siehe u. a. Rüdenberg, Artillerist. Monatshefte 1916.

2) Siehe Hugoniot, Journal de l'école polytechnique, 58. Heft, S. 25 und 32; Kobes, Zeitschr. d. österr. Ing. u. Archit. Ver. Nr. 35, S. 558; Handbuch f. Phys. Geiger-Scheel, Bd. VII, S. 324.

1) Siehe u. a. Handbuch Geiger-Scheel, Bd. VII, S. 323; Ackeret, Zeitschr. f. Unterr. **59**, 312.

$\frac{u_1}{a_0}$	$\frac{p_1}{p_0'}$	$\frac{c_1}{a_0}$	$\frac{w_1}{a_0}$	$\frac{p_1}{p_0''}$	$\frac{p_0''}{p_0'}$	$\frac{p_1-p_0'}{p_0'}$	$-\frac{\Delta T_1''}{T_0=293^0}$ abs.	$\frac{\Delta T_1''}{}$	$\frac{w_2}{a_0}$	$\frac{p_2}{p_1}$	$\frac{p_2}{p_0'}$	$\frac{p_2-p_1}{p_0'}$	$\frac{\Delta T_2'''}{}$	$\frac{\Delta T_3}{}$
0	1	— 1	1	1	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0
0,1	0,868	— 0,88	1,062	1,149	0,756	0,112	11,6	11,6	0,981	1,147	0,994	0,126	11,8	23,4
0,2	0,751	— 0,76	1,127	1,316	0,571	0,180	23,0	23,5	0,966	1,302	0,979	0,227	24,4	48,0
0,3	0,649	— 0,64	1,196	1,502	0,432	0,217	34,	36,0	0,955	1,469	0,953	0,304	38,0	74,0
0,4	0,558	— 0,52	1,268	1,710	0,326	0,232	45,0	49,0	0,947	1,646	0,918	0,361	52,6	101,5
0,5	0,478	— 0,40	1,344	1,941	0,246	0,232	55,7	62,7	0,942	1,831	0,876	0,398	68,3	131,0
0,6	0,409	— 0,28	1,423	2,195	0,186	0,223	66,1	77,2	0,938	2,027	0,828	0,420	85,1	162,3
0,7	0,348	— 0,16	1,505	2,474	0,141	0,207	76,3	92,6	0,942	2,223	0,773	0,425	103,6	196,2
0,8	0,295	— 0,04	1,589	2,780	0,106	0,189	86,3	109,0	0,946	2,425	0,716	0,421	123,4	232,4
0,9	0,249	+ 0,08	1,677	3,113	0,080	0,169	96,0	126,5	0,953	2,631	0,656	0,406	144,7	271,1
1,0	0,210	+ 0,20	1,766	3,473	0,0604	0,149	105,5	145,1	0,962	2,837	0,595	0,385	167,5	312,6
1,2	0,146	+ 0,44	1,952	4,280	0,0342	0,112	123,8	186,0	0,987	3,248	0,476	0,329	218,3	404,2
1,4	0,100	+ 0,68	2,146	5,206	0,0193	0,081	141,1	232,0	1,020	3,648	0,366	0,266	276,0	508,0
2	0,028	+ 1,40	2,762	8,734	0,0032	0,025	187,5	403,8	1,155	4,707	0,132	0,104	494,0	897,8
5	0	+ 5,00	6,162	42,130	0	0	293,0	2098	2,143	7,126	0	0	2660	4758

eine Wärmeströmung zur Folge haben, die in unseren Gleichungen keine Berücksichtigung findet. Es handelt sich jedoch um sehr schnell verlaufende Vorgänge, bei denen wir mit Recht von Wärmeströmungen absehen können.

Wir wollen jetzt auf Grund der Gleichungen (Ia) bis (IVa) die Verhältnisse quantitativ in Tabellen und Kurven wiedergeben. Am einfachsten ist es, wenn man zunächst einen bestimmten Wert für u_1 — und zwar in Prozenten von a_0 — annimmt. Dann berechnet sich aus (Ia) für $u = u_1$ das in B herrschende Druckverhältnis; damit folgt aus (IIa) die Geschwindigkeit c_1 (im Verhältnis zu a_0), mit der sich dieser Druck p_1 nach links ausbreitet. Der Punkt B selbst hat die Geschwindigkeit u_1 nach rechts. Aus (IIIa) erhält man das Geschwindigkeitsverhältnis w_1/a_0 und aus (IVa) endlich das erforderliche Druckverhältnis $\frac{p_1}{p_0''}$. Jetzt ist nachträglich anzugeben, für welchen Fall $\frac{p_0''}{p_0'}$ die berechneten Werte gültig sind. Obenstehende Tabelle gibt die Werte bis zum größten Wert von u_1/a_0 $\left(= \frac{2}{k-1} = 5 \text{ für } k = 1{,}4\right)$; aus (Ia) für $p = 0$)[1]. Es sind auch die Temperaturen T_1'' im Gleichdruckgebiet C bis B und T_1''' im Gebiet A bis B angegeben. T_1'' folgt aus der Adiabatengleichung, T_1''' aus der Gleichung $\Delta T_1''' = T_1''' - T_0 = \frac{u_1}{c_p}\left(w_1 - \frac{u_1}{2}\right)$[2]).

Die Figur 3 gibt die Druckverteilung zur Zeit $t = 1$ sec für vier Druckverhältnisse $\frac{p_0''}{p_0'}$ an und außerdem die geometrischen Örter für die Punkte A, A', B, C und D, so daß sich daraus sofort die Druckverteilung für jedes beliebige andere Druckverhältnis ablesen läßt.

Diskutieren wir die erhaltenen Werte, so ergibt sich Folgendes:

1. Mit kleiner werdendem Druckverhältnis $\frac{p_0''}{p_0'}$ nähert sich die Stoffgeschwindigkeit im Gleichdruckgebiet A bis C dem Wert $5\,a_0$. Ein

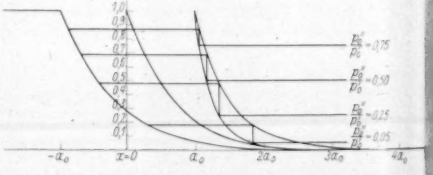


Fig. 3.

Gas stürzt also in ein Vakuum mit der fünffachen Schallgeschwindigkeit hinein (wenn $k = 1{,}4$).

2. Die für $\frac{p_0''}{p_0'} = 0$ sich errechnende Geschwindigkeit der Stoßwelle $w = 6{,}1623\,a_0$ hat nur theoretisches Interesse, da ja in diesem Falle rechts von der Scheidewand kein Gas vorhanden ist, durch dessen unstetige Verdichtung die Stoßwelle gebildet werden könnte.

3. Beim plötzlichen Öffnen eines Druckventils in einer Rohrleitung können in der sich bildenden Stoßwelle sehr erhebliche Temperaturen auftreten; bei Luft bis über 2000° C, so daß u. U. aus diesem Grunde große Vorsicht anzuwenden ist.

4. Der Drucksprung in der Stoßwelle ist bei kleinen und großen Werten von $\frac{p_0''}{p_0'}$ gering. Dazwischen jedoch durchläuft er seinen Maximalwert (siehe Figur 4). Diese Tatsache gibt uns eine Erklärung des eingangs erwähnten Un-

1) Einige dieser Werte finden sich bereits bei Kobes a. a. O.

2) Siehe Rüdenberg, Artillerist. Monatshefte 1916.

tandes, daß auch der auftretende Knall ein Maximum bei mittleren Verdünnungsverhältnissen hat. Denn der Gehöreindruck wird ungefähr proportional dem Drucksprung in der Stoßwelle sein. Nun hört man allerdings nicht die Intensität des Knalles im Rohr, sondern in der freien Atmosphäre. Die Stoßwelle wird

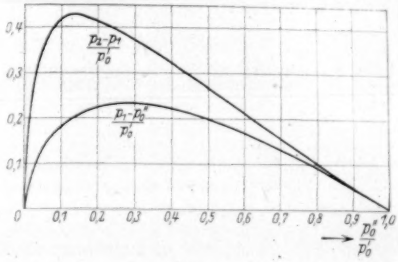


Fig. 4.

also zunächst vom geschlossenen Rohrende reflektiert und gelangt nach nochmaligem Durchlaufen des Rohres erst ins Freie.

Betrachten wir auch noch die Verhältnisse bei der Reflexion der Stoßwelle an einer festen Wand. Diese kann mathematisch so behandelt werden, als ob von der Wandseite her eine Stoßwelle von gleicher Intensität der ursprünglichen Welle entgegenliefe. Beide Wellen treffen sich dort, wo sich in Wirklichkeit die Wand befindet, und machen automatisch die Stoffgeschwindigkeit an der Wand zu Null. Bei der Superposition der beiden Wellen entsteht nun eine neue Stoßwelle mit der Wellengeschwindigkeit w_2 nach links und der Stoffgeschwindigkeit $u_2 = 0$. Für einen mit der Geschwindigkeit u_1 nach rechts sich bewegenden Beobachter seien Wellengeschwindigkeit und Stoffgeschwindigkeit der neuen Welle w_2' bzw. u_2'. Für diesen Beobachter müssen folgende Gleichungen gelten (entsprechend (III) und (IV)):

$$w_2' = \frac{k+1}{4} u_2' + \sqrt{\left(\frac{k+1}{4}\right)^2 u_2'^2 + a_1^2} \qquad \text{(V)}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = 1 + k \frac{u_2' w_2'}{a_1^2} . \qquad \text{(VI)}$$

Für einen ruhenden Beobachter ist zu setzen:

$$w_2 = w_2' - u_1; \quad u_2' = u_1 .$$

Damit wird:

$$w_2 = \sqrt{\left(\frac{k+1}{4}\right)^2 u_1^2 + a_1^2} - \frac{3-k}{4} u_1 \qquad \text{(Va)}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = 1 + k \frac{u_1 (w_2 + u_1)}{a_1^2} . \qquad \text{(VIa)}$$

Diese Gleichungen (Va) und (VIa) erlauben, Wellengeschwindigkeit und Druck in der reflektierten Stoßwelle zu berechnen. Wir setzen dabei stillschweigend voraus, daß die hier nicht berücksichtigte Reibung von geringem Einfluß ist.

In der Figur 4 ist auch der Drucksprung $p_2 - p_1$ als Funktion von $\frac{p_0''}{p_0'}$ aufgetragen. Wie man sieht, verlagert sich jetzt das Maximum der Kurve zu kleineren Druckverhältnissen. Das Maximum des Knalles bei dem eingangs erwähnten Versuch lag bei größeren Werten $\frac{p_0''}{p_0'}$. Der Grund dafür ist erstens darin zu suchen, daß wir mit einem vollkommen linearen Problem uns beschäftigt haben, während beim Versuch die räumliche Ausbreitung am offenen Ende mit hinzukommt, zweitens aber, und das dürfte der Hauptgrund sein: die Reibung an den Rohrwänden und im Gas selbst wird den Drucksprung verkleinern, und zwar um so mehr, je größer die auftretenden Geschwindigkeiten sind, und das ist bei kleinen Werten $\frac{p_0''}{p_0'}$ der Fall, so daß dadurch das Maximum des Knalles nach rechts verschoben wird.

In der Tabelle sind ferner die in der reflektierten Stoßwelle auftretenden Temperaturen eingetragen. Sei $\Delta T_2'''$ die Temperaturerhöhung in der reflektierten Welle gegen die Temperatur der ursprünglichen Stoßwelle, so ist mit den obigen Bezeichnungen:

$$\Delta T_2''' = \frac{u_2'}{c_p} \left(w_2' - \frac{u_2'}{2} \right)^{1})$$

oder

$$\Delta T_2''' = \frac{u_1}{c_p} \left(w_2 + u_1 - \frac{u_1}{2} \right)$$

oder

$$\Delta T_2''' = \frac{a_0^2}{c_p} \cdot \frac{u_1}{a_0} \left(\frac{w_2}{a_0} + \frac{1}{2} \frac{u_1}{a_0} \right) .$$

Die Werte $\Delta T_2'''$ liegen in der gleichen Größenordnung wie $\Delta T_1'''$, so daß durch eine Reflexion einer Stoßwelle sehr hohe Temperaturen auftreten können; denn die gesamte Temperaturerhöhung ist $\Delta T_3 = \Delta T_1''' + \Delta T_2'''$. Man kann z. B. beim Zusammentreffen zweier Explosionsknallwellen öfter ein Temperaturleuchten der Luft wahrnehmen.

Es war bereits gesagt worden, daß beim plötzlichen Entleeren eines Druckbehälters in eine Rohrleitung erhebliche Temperaturen auftreten können. Wieviel mehr ist das der Fall, wenn die bei der Öffnung entstehende Stoßwelle irgendwo reflektiert wird! Die Temperatur

1) Siehe Rüdenberg, a. a. O.

steigt noch mehr an, genau wie bei einer elektrischen Wanderwelle die Spannung bei Reflexion ansteigt. Sicher sind aus diesem Grunde Explosionen von z. B. Sauerstoffbehältern erklärbar: Bei den hohen, bei einer plötzlichen Öffnung auftretenden Temperaturen kann vielleicht irgendein Dichtungsmaterial eines Ventils gezündet worden sein und sich explosivartig zersetzt haben; dgl. sei auf das Explodieren von Azetylenbehältern hingewiesen.

Das Problem des Druckausgleichsvorganges in einer Rohrleitung ließe sich noch nach vielen Seiten hin vervollständigen[1]). Zunächst sei gesagt, daß ein plötzliches Öffnen eines Schiebers, wie wir es hier angenommen haben, praktisch niemals durchgeführt werden kann. Es stellen somit die angegebenen Formeln und Zahlen Grenzwerte dar. Auch ließe sich das weitere Schicksal der betrachteten Wellen verfolgen; doch das hängt zu stark von den speziellen Verhältnissen ab, so daß wir mit dem Dargelegten unsere Betrachtungen abschließen wollen.

Zusammenfassung.

Es wurden die Gleichungen zusammengestellt, die maßgebend sind, wenn in einer langen Rohrleitung plötzlich ein Ausgleich zweier verschieden hoher Drucke durch das Öffnen eines Ventils erfolgt. In einer Tabelle sind die Werte wiedergegeben, die sich an den einzelnen Stellen der entstehenden Wellen für Geschwindigkeit, Druck und Temperatur berechnen. Es läßt sich damit das Vorhandensein eines Maximums des zu hörenden Knalles erklären, sowie das Auftreten von so hohen Temperaturen, daß eine Explosion eingeleitet werden kann.

1) Siehe u. a. F. Hildebrand, Über unstationäre Luftbewegungen in langen Rohrleitungen und ihre Beziehungen zu den Steuervorgängen der indirekten Luftbremsen, Diss. Berlin 1927, V.D.I. Verlag. Dort auch weitere Literaturangaben.

Berlin, Institut für technische Physik der Techn. Hochschule.

(Eingegangen 23. September 1931.)

Zur quantitativen Spektraluntersuchung von Gasgemischen.

Von A. Gatterer.

Über die Emissionsspektren gasförmiger Stoffe liegen bereits umfangreiche Untersuchungen vor[1]). Man hat diese Leuchterscheinungen unter den verschiedensten Bedingungen studiert und sie mit Erfolg auch theoretisch gedeutet. Das gilt insbesondere für das Leuchten der Gase und Dämpfe im Vakuumrohr, soweit es sich um reine Elemente oder chemische Verbindungen handelt. Im Vergleich dazu erscheint die experimentelle Erforschung der eigentlichen Mischungsspektren noch ziemlich dürftig. Freilich trifft man in der Literatur auch diesbezügliche Arbeiten[2]). So ist oft festgestellt worden, daß chemische Verbindungen im stromdurchflossenen Vakuumrohr verhältnismäßig leicht dissoziieren und dann die Summe aus den Spektren ihrer Komponenten zeigen, in anderen Fällen ergab eine ganz minimale Beimischung eines Fremdgases eine tiefgehende Änderung der Gesamtstrahlung und ihres Spektrums. Anwendungen in der Beleuchtungstechnik liegen bereits vor, auch läßt sich eine solche Beeinflussung der Emission in einfachen Fällen aus der Verschiedenheit der Anregungs- und Ionisierungsspannungen voraussehen und erklären. Trotzdem wäre eine systematische Untersuchung der Mischungsspektren von großer Bedeutung. Selbst einfache Fälle bedürfen ja noch der Klärung, wie ein Blick auf die aktiven Gase und die metastabilen Zustände lehrt. Abgesehen von etwaigen praktischen Anwendungen für die Zwecke der quantitativen Analyse gasförmiger Gemenge und chemischer Verbindungen, dürfte eine solche Untersuchung wohl auch so manches theoretische Problem des Molekül-, Atom- und Ionenbaues fördern und der Lösung näher bringen.

Eine großzügige, systematische Arbeit in dieser Richtung liegt, soweit dem Verfasser bekannt, bis jetzt nicht vor und so entschloß er sich, mit der folgenden Untersuchung ein-

1) Um nur einiges zur erwähnen: H. M. Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe. Braunschweig 1913. Vieweg. R. Mecke und Guillery, Bandenspektra. Physik. Zeitschr. **26**, 217, 1925 und **28**, 5[illegible], 1927. Eine Fortsetzung der Literaturzusammenstellung von Mecke bis Juli 1930. K. Wurm, Bandenspektra, Handb. d. Astrophys. III/2, 738, 1930.

2) Z. B. H. Beutler und M. Polany, Über hochverdünnte Flammen, Zeitschr. f. physik. Chem. B **1**, 3, 1928 und Zeitschr. f. Phys. **47**, 379, 192[illegible]. (Durch Zusatz von N_2 erlischt die Fluoreszenz der D-Linien.) J. G. Winans, Die Auslöschung der Na-Fluoreszenz durch Fremdgas, Zeitschr. f. Phys. 6[illegible], 631, 1930. Über denselben Gegenstand A. Jablonski und P. Pringsheim, Zeitschr. f. Phys. **70**, 593, 193[illegible].

ersten, bescheidenen Schritt in dieser Richtung zu tun. Es werden die binären Mischungen von vier Gasen: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd hergestellt und im Geißlerrohr zur Emission gebracht. An den photographischen Aufnahmen ihrer Spektren wird dann untersucht, wie sich dieselben mit der prozentuellen Zusammensetzung der Mischungen ändern. Bevor Einzelheiten des Verfahrens und Resultate mitgeteilt werden, soll eine gedrängte Beschreibung der verwendeten Apparate Platz finden.

I. Apparate.

Für den Aufbau des Systems sind folgende Gesichtspunkte maßgebend. Die chemisch reinen Gase müssen in genau bestimmten Verhältnissen gemischt und dann unter möglichst konstanten Bedingungen zur Emission gebracht werden. Schon vor und besonders während des Leuchtens sind sie vor jeder Art der Verunreinigung nach Möglichkeit zu schützen. Da zudem die Belichtungszeit 30 Minuten beträgt und eine ziemlich starke Erwärmung der Entladungsröhre eintritt, ist obige Forderung nur zu erfüllen, wenn reichliche Gasmengen nach der bekannten Strömungsmethode verarbeitet werden. Die entsprechende Apparatur enthält also: 1. Die Entladungsröhren mit dem Hochspannungsapparat (Induktor, 15 cm Schlagweite, mit Wehneltunterbrecher); 2. Die Misch- und Meßbürette; 3. Zwei ständig mit ihr verbundene Quecksilbergasometer nach Gundelach; 4. Einen Zweiprismenspektrograph von Zeiss für sichtbares Licht; 5. Röntgenölluftpumpe mit den nötigen Nebenapparaten (Vakuummeter, Gefriertaschen usw.) von A. Pfeiffer. Im einzelnen ist folgendes zu bemerken.

Die Gase kommen vom Erzeugungsgefäße an bis zur Emission nur mit Glas und Quecksilber in Berührung; als Verbindungsglieder zwischen den Apparatteilen dienen verkittete Präzisionsschliffe. Die Mischbürette (vgl. Fig. 1 und 2) besitzt im wesentlichen die Form nach Ostwald; der besondere Verwendungszweck erfordert allerdings eine Reihe von Verbesserungen und Ergänzungen. Die Bürette selbst besteht aus zwei gleich starken, parallellaufenden kommunizierenden Schenkeln, dem Meßrohr (M), das kalibriert ist (0,1 ccm) und dem Niveaurohr (N). (M) faßt 200 ccm und ist

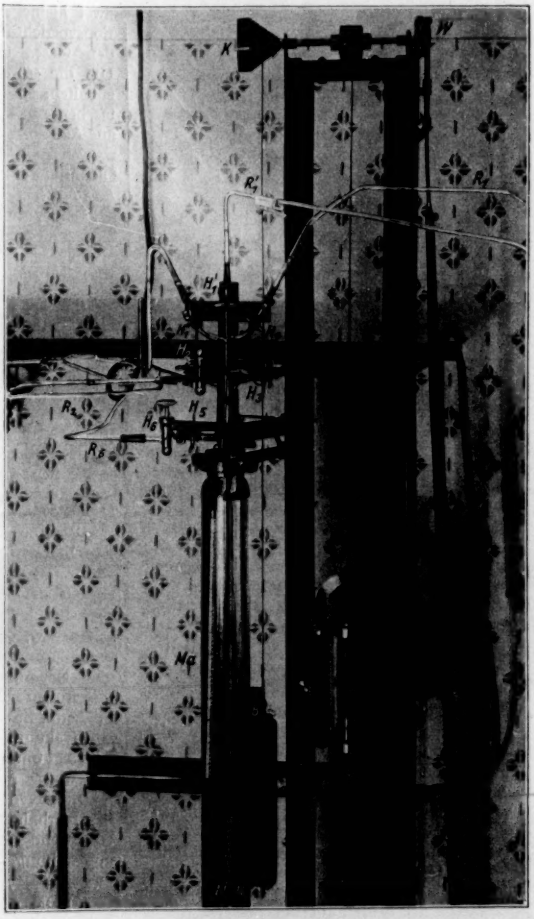


Fig. 1.

bis 100 ccm in Zehntel geteilt, dann folgen zwei Erweiterungen mit je 50 ccm. Die *Hg*-Füllung von (M) und (N) steht in Verbindung mit dem

seitlichen Niveaugefäß (G), das zwischen zwei kräftigen Schienen leicht verschiebbar ist. Ein Gegengewicht (P) hält (G) trotz stark wechselnder Hg-Füllung in jeder Höhenlage im Gleichgewicht, da der ungleiche Zug durch ein entsprechendes Kegelrad (K) ausgeglichen wird. Die Feineinstellung der Hg-Kuppen kann mittels

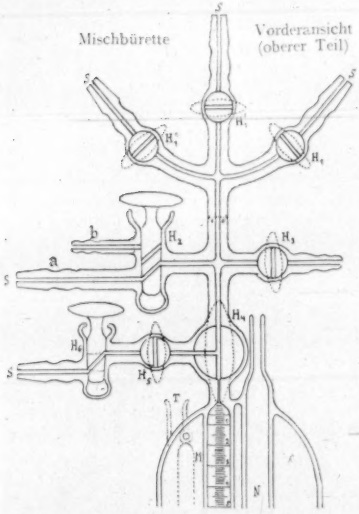


Fig. 2.

biegsamer Welle und Wurmrad (W) bequem vom Ablesefernrohr des Kathetometers aus vorgenommen werden. Nach Ausrücken des Hebels (H) ist aber auch jede beliebige Grobverstellung von (G) möglich. Die zwei Bürettenschenkel sind von einem Wassermantel (Ma) umgeben, dessen Temperatur auf 0,1° C direkt abgelesen werden kann. Zur Rührung des Mantelwassers wird Luft durchgesaugt. Die Einführung der Gase erfolgt durch ein System vakuumdichter Hähne (H_1 und H_1') mit den Leitungen (R_1 und R_1'), evtl. auch (H_1''), der aber in unserem Falle ein kleines Hilfsmanometer trägt. (H_3) führt zur Pumpe und nach außen. (H_4) ist ein Dreiweghahn mit besonders großem Konus. (H_2) und (H_5) mit (H_6) führen über das Entladungsrohr zur Pumpe. (H_5) und (H_6) haben zum Zweck der Feinregulierung des Gasstromes feine Rillen an den Schliffkonen (vgl. Fig. 2). Bei entsprechender Stellung von (H_4) wird das Gasgemenge aus (M) auf dem kürzesten Wege über (H_5, H_6 und R_6) nach dem Emissionsrohr geführt, wodurch die Gefahr einer etwaigen Verunreinigung sehr vermindert erscheint. Der Druckabfall im Gasstrome von einer Atmosphäre bis auf etwa 1 mm Hg tritt bei (H_6) auf.

Die Entladungsröhren besitzen Durchsicht in der Längsrichtung der Kapillaren und sind mit Quarzfenster und kräftigen Al-Elektroden für eine Dauerbelastung bis 50 MA versehen. Vor und hinter der Geißlerröhre liegen zwei kleine Hg-Manometer, eines mit Projektionsvorrichtung, um so den Druck des strömenden Gases ständig kontrollieren zu können. Um die störenden Hg-Dämpfe vom Rohr abzuhalten, sind diese Manometer über Ausfriertaschen für flüssige Luft bzw. einer Mischung aus Azeton-Kohlensäureschnee angeschlossen. So werden auch die letzten Spuren von Wasser und Öldämpfen beseitigt. Die Röntgenpumpe von A. Pfeiffer erzeugt am Saugstutzen mit Sicherheit ein Vakuum bis 0,001 mm Hg. Zur absoluten Trockenhaltung dient gereinigtes P_2O_5 von Merck[1]).

Das Lumen der Leuchtkapillaren wird durch ein Kondensorsystem auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Zur Verwendung gelangt ein festarmiger Zweiprismenapparat von Zeiss. Um Aufnahmen in größerem Maßstabe zu ermöglichen, ist die kleine Kamera durch eine größere mit einem entsprechenden Teleobjektiv ersetzt. Für das untersuchte Intervall 4000 bis 5000 AE. beträgt die durchschnittliche Dispersion etwa 6,5 AE. pro mm.

II. Darstellung und Reinigung der Gase.

Wasserstoff und Sauerstoff wurden elektrolytisch aus reiner 30 proz. Natronlauge gewonnen. Nach dem Vorschlag von Gaede enthält der Apparat drei Ni-Elektroden. Die Zwischenelektrode ist in Nebenschluß zur Kathode bzw. Anode und verhindert so die Verunreinigung auf dem Wege der Diffusion durch das Nebenprodukt der Zerlegung. Kohlendioxyd wurde aus reinem Bikarbonat dargestellt, Stickstoff durch Erwärmen von Natriumazid im Hochvakuum nach E. Tiede[2]). Die Methode ist leicht und sauber durchzuführen. Ammoniakgas wurde aus reinem Ammoniumchlorid und Kalziumoxyd nach den Anweisungen von E. Moser[3]) erhalten. Auf sorgfältiges Trocknen der Gase und oftmaliges Vorspülen der Gefäße und Leitungen ist entsprechend geachtet worden.

1) Die Glasteile des beschriebenen Apparates wurden von E. Gundelach, Gehlberg (Thüringer Wald), die Metallteile des Stativs von H. Schuler, Innsbruck, nach den Plänen des Verfassers ausgeführt.

2) E. Tiede, Ber. **18**, 1742, 1916.

3) L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen. Stuttgart, Enke 1920, S. 83.

III. Durchführung einer Meßreihe.

Ein binäres Gemenge wurde gewöhnlich bei 11 verschiedenen Konzentrationen untersucht. Ausgehend von einer Komponente im Reinzustande wurden die Konzentrationen der anderen in ungefähr geometrischer Folge geändert, entsprechend der Reihe: 0, 2, 4, 10, 20, 50, 80, 90, 96, 98, 100 Proz. Falls nicht ausdrücklich anderes bemerkt ist, betrug der Druck des strömenden Gemenges 1 mm *Hg*, die Spaltbreite 0,03 mm und die Expositionszeit 30 Minuten. Die konstante Belastung der Röhre betrug dabei 20 MA, welcher Wert den Durchschnittsbetrag des naturgemäß schwankenden Induktorwechselstromes angibt. Die Messung erfolgte durch ein Elektrodynamometer mit Lichtzeiger und war unter ständiger Kontrolle. Bevor mit einer Aufnahme begonnen wurde, waren alle Faktoren, besonders Druck und Stromstärke so einreguliert, daß während der Exposition nur sehr geringes Nachstellen notwendig war. Damit infolge der geringen Lichtstärke des Spektrographen die Belichtungszeit nicht unmäßig in die Länge gezogen würde, mußten hochempfindliche Aufnahmeplatten zur Verwendung kommen. Nach einigen Versuchen erwies sich die Marke der Imperial Dry Plate Co. London: Eclipse Ortho 650 H. & D. als recht geeignet. Bei etwa 27° Scheiner arbeitet diese orthochromatische Platte sehr klar mit guter Deckung. Freilich ist sie nicht lichthoffrei, was hin und wieder die Überstrahlung z. B. von H_β zur Folge hatte. Entwicklung und Behandlung der 11 Aufnahmen einer Serie erfolgte unter streng gleichen Bedingungen. Es kamen versuchsweise verschiedene Entwickler zur Verwendung wie Glyzin, Metol-Hydrochinon, Perinal, darunter letzteres am häufigsten. Die einzelnen Serien sind deshalb auch nicht ohne weiteres untereinander photometrisch vergleichbar. Die beigegebene Wellenlängenskala ist empirisch am Eisenfunkenspektrum gewonnen und soll nur einer ersten Orientierung dienen.

IV. Aufnahme der Schwärzungskurven.

Um den Gang der Negativschwärzung zu verfolgen und dadurch einen Rückschluß auf die Intensitätsänderung der Emissionen mit den verschiedenen Konzentrationen zu ermöglichen, wurden die Schwärzungen mit einem selbstregistrierenden Mikrophotometer aufgezeichnet. Herr Professor Dr. Fuhrmann, Vorstand des Institutes für Biochemie und Mikrobiologie an der Technischen Hochschule zu Graz, stellte hierfür in liebenswürdiger Weise die Mittel seines Institutes zur Verfügung, wofür ihm auch an dieser Stelle wärmstens gedankt sei. Zur Verwendung gelangte ein Mollsches Registriermikrophotometer der Firma P. J. Kipp & Zonen, Delft (Holland), Type B. Es enthält eine lineare Thermosäule nach Moll mit sehr kurzer Einstellzeit und das Galvanometer nach Moll mit einer Empfindlichkeit von $6{,}10^{-9}$ A für 1 m Entfernung pro Skalenteil. Sein Innenwiderstand beträgt etwa 50 Ohm; es arbeitete vollkommen aperiodisch. Die Durchleuchtungslampe für das Negativ erforderte eine Belastung von etwa 4 A bei 6 V. Die Konstanz dieser Lichtquelle war durch eine Akkumulatorenbatterie von 100 Amperestunden und ständige Kontrolle der Stromstärke auf etwa $\pm$ 0,01 A gesichert. Das Umsetzungsverhältnis Negativ : Kurvenbild war 1 : 2,66, so daß die Dimension eines registrierten Spektrums 12 × 42 cm betrug. Während der Aufzeichnung, die etwa 15 Minuten dauerte, wurden die möglichen Fehlerquellen, wie Inkonstanz der Lichtquelle und des Nullpunktes und vagabundierende Thermoströme nach Möglichkeit ausgeschaltet.

V. Resultate der Untersuchung.

A. Spektrogramme.

Die Aufnahmen (vgl. Fig. 3) für die Serien I bis VI[1]) zeigen sehr anschaulich die Abhängigkeit der Emission von der prozentuellen Zusammensetzung des Gasgemenges. Auf den ersten Blick ist der fast durchaus additive Charakter der Mischungsspektren ersichtlich. Eine deutliche Ausnahme zeigt nur die Reihe VI $N_2 + CO_2$, wo bei einem Kohlensäuregehalt von 1—50 Proz. die *CN*-Banden zwischen 4150 und 4250 stark hervortreten. In der Reihe II. $N_2 + H_2$ erscheint in den letzten Gliedern das Viellinienspektrum des Wasserstoffs auffallend kräftig, während das Atomspektrum zurücktritt und erst im letzten Gliede (100 Proz. H_2) plötzlich zu großer Helligkeit gelangt. Serie VII zeigt sehr instruktiv die Dissoziation der Verbindung NH_3 bei der Emission im Rohr. VII_1 und VII_2 geben das Spektrum eines Gemenges von N_2 und H_2 in Volums- und Gewichtsverhältnissen der Verbindung NH_3. VII_3 und VII_4 sind durch Emission von NH_3 erhalten. Die vier Aufnahmen erscheinen nahezu identisch. Die starke

1) Die Serien betreffen folgende Systeme: I. $CO_2 + H_2$, II. $N_2 + H_2$, III. $N_2 + O_2$, IV. $O_2 + H_2$, V. $CO_2 + O_2$, VI. $N_2 + CO_2$. Aus redaktionellen Gründen kann leider nur ein Bild von I (Fig. 3) und den entsprechenden Photometerkurven (Fig. 4), sowie ein Teil der Kurven von II (Fig. 4a) zum Abdruck kommen. Ebenso mußte von der Mitteilung der Tabellen, welche die Messungen an diesen Kurven enthalten, Abstand genommen werden. Verfasser ist aber gerne bereit, Interessenten Kopien der Originalplatten zur Verfügung zu stellen.

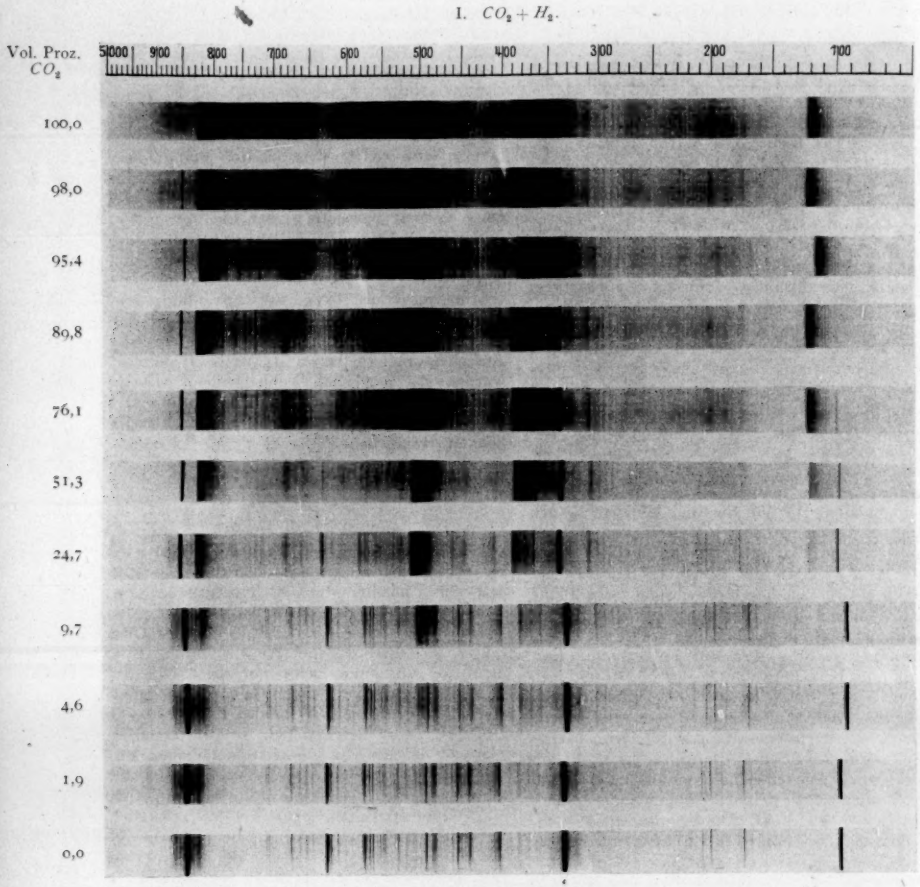


Fig. 3.

Druckabhängigkeit der Emission veranschaulicht Serie XI. Durch Erhöhen des Druckes von 1 mm auf 3 mm *Hg* wird besonders der brechbarere Teil des CO_2-Spektrums auffallend geschwächt.

B. Registrierkurven.

Die Scharen der Schwärzungskurven einer Serie zeigen zunächst noch auffälliger als die ursprünglichen Spektrogramme die charakteristische Änderung der Linien und Bandenkanten mit der prozentuellen Zusammensetzung der binären Systeme (vgl. Abb. 4 und 4a). An der Hand der Registrierbilder ist es aber auch möglich, einen Einblick in die quantitative Seite der Erscheinung zu gewinnen, um so theoretisch etwa vorhandene Gesetzmäßigkeiten aufzufinden und praktisch neue Aufschlüsse über die Möglichkeiten und Aussichten einer quantitativen Spektralanalyse von Gasen zu erhalten. Beabsichtigt war im vorliegenden Falle nur eine relative Messung der Schwärzungen bzw. Intensitäten innerhalb der einzelnen Serien. Zu diesem Zwecke wurden die Ordinaten der Kurvenbilder auf

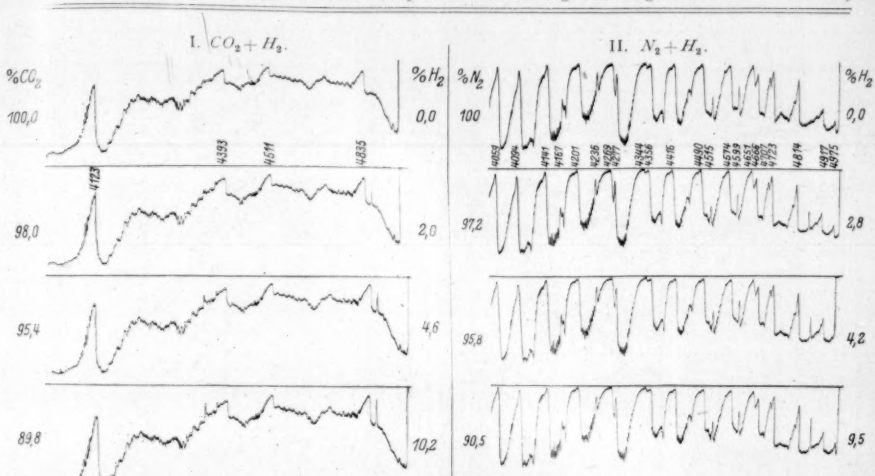


Fig. 4a.

eine fiktive Nullinie bezogen, die 120 mm Abstand von der Grundlinie der Messung (Thermostrom = 0) besaß. Letztere war auf jedem Streifen deutlich markiert[1]). Die Meßwerte geben also den Abstand von dieser Nullinie in cm. Zur Messung kamen nur solche Stellen der Spektren, die in jedem Bilde leicht auffindbar waren und besonderes Interesse beanspruchten, wie die H_β, H_γ, H_δ, einige besonders auffallende Linien des Viellinienspektrums h_1 bis h_4, die O_2-Linie 4369 und die auffallendsten Bandenkanten von CO_2 und N_2. Zur leichteren Orientierung sind die Wellenlängen bzw. Linienbezeichnungen an einigen Stellen den Kurvenbildern beigegeben.

Die Messungsresultate wurden dann graphisch verarbeitet in den Figuren 5—12. Die thermoelektrisch gemessene Linienschwärzung S_{th} erscheint in diesen als Funktion der jeweiligen Volumskonzentration des betreffenden Gases. Ist c die Anzahl der Volumsprozente einer Komponente, so veranschaulicht Fig. 5: $S_{th} = F(c)$ und Fig. 6—11: $S_{th} = f(\log c)$ von $\log c = 0$ ($c = 1$ Proz.) bis $\log c = 2$ ($c = 100$ Proz.). Um Raum zu sparen, wurde auch die zweite Komponente des Gemenges von der Gegenseite her in dasselbe Netz eingetragen; daher die

1) Auf der weitgehenden Verkleinerung der Kurvenbilder wurde zur deutlicheren Wiedergabe die markierte Punktreihe der Grundlinien nachträglich zu einer kontinuierlichen Geraden ausgezogen. Zugleich sei bemerkt, daß in Serie I an zwei Stellen die feinen Aufstriche der H_β-Linie verstärkt wurden. Sonst ist keinerlei Retusche angewendet.

Fig. 4.

I. $CO_2 + H_2$.

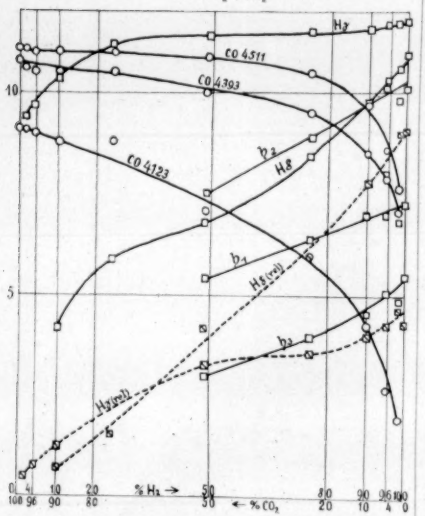


Fig. 5.

II. $N_2 + H_2$.

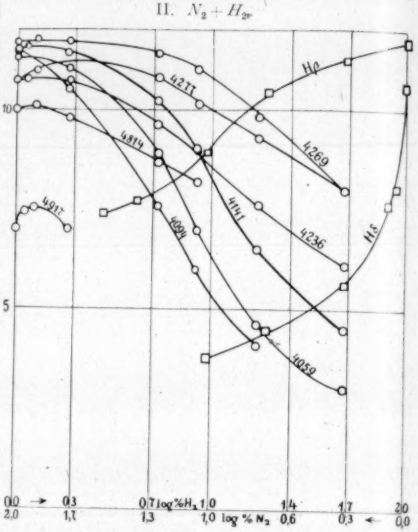


Fig. 7.

I. $CO_2 + H_2$.

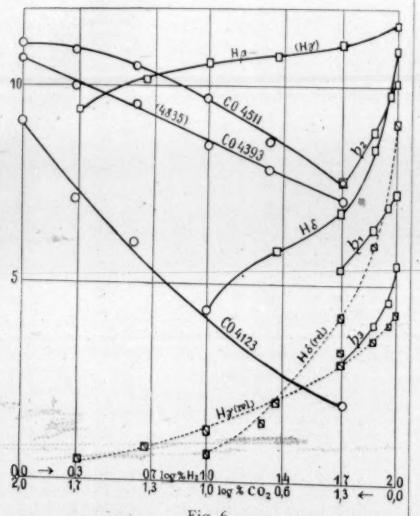


Fig. 6.

III. $N_2 + O_2$.

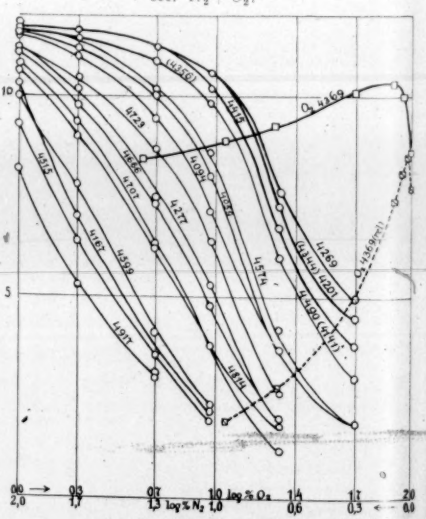


Fig. 8.

doppelte Zählung auf der Abszissenachse. Der Grund, warum nicht c, sondern meist $\log c$ als unabhängig Veränderliche gewählt wurde, ist

folgender: Bei dem vorwiegend additiven Charakter der Mischungsspektren ist die Emissio... offenbar in erster Annäherung proportional d...

IV. $O_2 + H_2$.

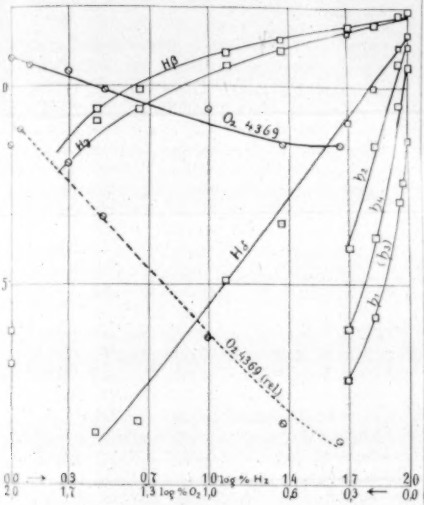


Fig. 9.

V. $CO_2 + O_2$.

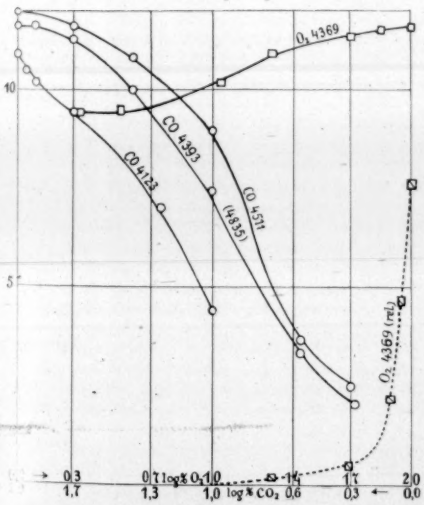


Fig. 10.

VI. $N_2 + CO_2$.

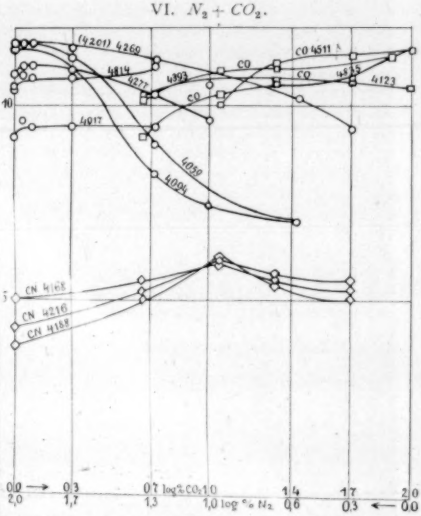


Fig. 11.

Zahl der emittierenden Teilchen der betreffenden Komponente und damit auch proportional der Zahl ihrer Volumsprozente. Da ferner die photographische Schwärzung in einem mittleren Bereich der Lichtintensität in linearer Abhängigkeit steht vom Logarithmus dieser Intensität, so war eine ähnliche Abhängigkeit der Schwärzung vom log c zu erwarten. Ein Blick auf die Figuren 5—12 bestätigt auch, daß, abgesehen von sehr hohen und sehr niedrigen Werten der Konzentrationen, S_{th} sich weitgehend linear mit log c ändert, in erster Annäherung also das Gesetz $S_{th} = a \log c$ vorliegt. Man vergleiche z. B. wie die stark gekrümmten CO-Linien der Fig. 5 in Fig. 6, der logarithmischen Darstellung derselben Serie I, zu annähernden Geraden gestreckt werden. Noch deutlicher als in Serie I tritt das logarithmische Gesetz in jenen Reihen hervor, deren eine Komponente der linienarme Sauerstoff bildet. (Serie III, IV, V.) Man beachte den Verlauf der N_2-Kanten in Serie II, der H- und O-Linien in Serie IV, ebenso der CO in Serie V. Wo freilich umfangreichere Spektralgebiete einander überlagern, wie in Serie VI, leidet naturgemäß die Klarheit der Darstellung. Auf derselben Figur sind auch die plötzlich auftretenden und bald wieder verschwindenden Cyanbanden in ihrem Verlaufe eingezeichnet. Ist nun in vielen Fällen die Beziehung $S_{th} = a \log c$ in erster Annäherung auch erfüllt, so sind doch hin und wieder bedeutende Abweichungen davon nicht zu übersehen, so besonders im Verlauf der Balmer-Linien. Man beachte z. B. in I H_δ (absolut und

rel.), in II H_β und H_δ, in V die O_2 (rel.), ferner einige CO- und N_2-Kanten in III und V. Diese starken Abweichungen von der Form der Geraden sind sicher nicht restlos auf das photographische Schwärzungsgesetz zurückzuführen, das in manchen Fällen sogar ein entgegengesetztes Verhalten fordern würde. Aus diesen und ähnlichen Beispielen ist ersichtlich, daß sich die Komponenten eines Systems nicht rein passiv zueinander verhalten. Es ändert sich z. B. die Emission eines Teiles nicht nur dadurch,

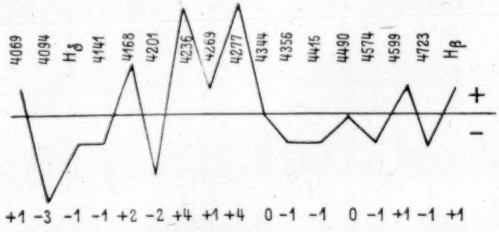


Fig. 12.

daß die räumliche Konzentration des anderen wächst oder abnimmt, sondern es tritt auch eine gegenseitige aktive Beeinflussung ein im Zusammenhange mit der Verschiedenheit der Ionisierungsspannung, Verweilzeit, Anregbarkeit durch Stöße verschiedener Art u. dgl. Um dieses für die Theorie des Atoms und Moleküls bedeutsame Verhalten exakt quantitativ zu fassen, wäre es allerdings erforderlich, jede Messung einer Serie streng im Intervalle normaler Schwärzung durchzuführen. Falls sich die nötigen Mittel finden, besteht die Absicht die bisherigen Resultate durch Anwendung der Präzisionsmethode nach R. Hirsch und M. Schön[1]) (mittl. Fehler nur etwa 2 Proz.) zu vervollständigen und für die Untersuchungen weiterer Systeme von vornherein zu verwenden.

Tabelle I (IX).

CO_2 bei verschiedenen p.

p mm Hg	4835	4511	4393	4123
1	11,5	11,6	11,1	10,2
3	11,3	11,3	10,7	8,7
0,5	14,4	14,4	11,1	9,6

Aus Tab. I ist das schnelle Absinken der Intensität des CO_2-Spektrums für die höheren Frequenzen (CO 4123) zahlenmäßig zu ersehen. Bei $p = 1$ mm Hg scheint ein Maximum der Emission für das Intervall 4000—5000 AE vorzuliegen. — Ein quantitativer Vergleich zwischen den Systemen $N_2 + 3H_2$ und NH_3 wird auf Grund der Tab. II ermöglicht. Letztere stellt die Mittelwerte (a) aus VII_1 und VII_2 mit denen (b) aus VII_3 und VII_4 zusammen. Die Differenz $a-b$ ist dann in Fig. 12 längs der Achse nach oben, bzw. unten aufgetragen. Man erkennt, daß die positiven und negativen Abweichungen sich nahezu kompensieren und daher wohl auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sind. Daher erscheint der Schluß auf quantitative Gleichheit der Spektren beider Systeme berechtigt. Doch möge noch bemerkt werden, daß vielleicht die beiden Kanten der ersten negativen N_2-Gruppe 4236 und 4277 im NH_3-Spektrum auffallend schwach erscheinen (mittl. Diff. 0,4). Die übrigen Glieder derselben negativen Gruppe zeigen aber kein abweichendes Verhalten.

VI. Möglichkeiten und Aussichten der quantitativen Gasanalyse mit Hilfe der Spektren.

Über die Durchführbarkeit exakter quantitativer Analysen von Gasgemengen läßt sich auf Grund vorliegender Untersuchungen folgendes sagen: Derartige Analysen sind infolge des weitgehend additiven Verhaltens der Spektren sicher möglich und voraussichtlich in der Praxis auch nicht allzu schwer durchzuführen. Insbesondere werden die binären Systeme mit Wasserstoff infolge seiner großen Empfindlichkeit einer schnellen und genauen Untersuchung zugänglich sein. Als zweckmäßig dürfte sich die Verwendung eines genauen und genügend gealterten Satzes von Normalvergleichsröhren mit bekannten Mischungsverhältnissen erweisen, die unter genau denselben Bedingungen wie das Analysenrohr nach dem Verfahren von Hirsch und Schön

Tabelle II (VII).

	4069	4094	H_δ	4141	4168	4201	4236	4269	4277	4344	4356	4415	4490	4574	4599	4723	H_β
$N_2 + 3H_2$	10,2	8,9	7,3	11,0	9,7	11,5	10,5	11,7	11,2	11,9	11,4	11,6	11,5	11,0	9,5	10,4	11,5
NH_3	10,1	9,2	7,4	11,1	9,5	11,7	10,1	11,6	10,8	11,9	11,5	11,7	11,5	11,1	9,6	10,5	11,4

1) R. v. Hirsch und M. Schön, Über eine neue Anordnung zur genauen Intensitätsbestimmung von Spektrallinien. Zeitschr. für Astrophysik **1**, 164, 1930.

s. o.) aufgenommen werden. Aus dem genau bestimmten Intensitätenunterschied läßt sich dann die unbekannte Konzentration berechnen, falls die Abhängigkeit der Intensität von der Konzentration aus der Messung der Vergleichsrohre (mit bekanntem Gehalte) genau bekannt ist. Selbstverständlich kann auch durch eine Vorrichtung (rotierender Sektor, Raster u. dgl.) die Intensität der Linie des Meßrohres auf die des Vergleichsrohres gebracht werden, was sich dann auf der Platte durch gleiche Schwärzung, bzw. gleichzeitiges Ebenverschwinden der beiden Linien kundgibt, wodurch dann wieder in Anlehnung an die Methode der Restlinien von Gramont ein exakter Rückschluß auf die prozentuelle Zusammensetzung des Gemenges ermöglicht wird. Während nun die Analyse der Systeme $CO_2 + H_2$, $N_2 + O_2$, $N_2 + H_2$, $O_2 + H_2$ und $CO_2 + O_2$, nach den vorliegenden Untersuchungen zu schließen, verhältnismäßig leicht und einfach scheint, dürfte die quantitative Analyse von $N_2 + CO_2$ erheblicheren Schwierigkeiten begegnen, da hierbei unübersichtliche Überlagerungen auftreten. Durch Wahl eines geeigneteren Spektralbezirkes könnte wohl auch diese Schwierigkeit überwunden werden.

Damit wäre auch einiges über die Aussichten einer etwaigen organischen Mikroelementaranalyse auf spektraler Grundlage angedeutet. Soweit nur die Elemente *CHO* in Betracht kommen, dürfte ein Versuch Erfolg versprechen. Komplikationen sind aber sicher zu erwarten, sobald auch N_2 bzw. *N*-Verbindungen in der Verbrennung auftreten. Genaueres läßt sich erst dann sagen, wenn einmal ähnliche Untersuchungen, wie sie hier für binäre Systeme durchgeführt wurden, auch für Gemenge aus drei und mehr Komponenten vorliegen.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Verfahren zur quantitativen Untersuchung der Spektren von Gasgemengen angegeben und speziell eine für diesen Zweck konstruierte Mischbürette beschrieben.

2. Die spektrale Änderung von sechs binären Systemen mit der Konzentration wird in je 11 Stufen photographisch aufgenommen. Die Schwärzungen werden mit dem Mikrophotometer registriert und relativ gemessen.

3. Aus der Messung und deren graphischen Darstellung ergibt sich in erster Annäherung die Gesetzmäßigkeit, daß die Schwärzung dem Logarithmus der Konzentration des Gases proportional ist. Das dürfte wohl für die meisten Mischungsspektren mit additivem Charakter zutreffen.

4. Eine Reihe von deutlichen Abweichungen und Ausnahmen von dieser Regel läßt auch auf die gegenseitige spezifische Einwirkung der Komponenten bei dem Vorgange der Emission schließen.

5. Auf Grund der Untersuchungen werden die Möglichkeiten und Aussichten der praktischen quantitativen Analyse von Gasgemengen sowie der organischen Elementaranalyse mit Hilfe der Spektren besprochen.

Zum Schluß obliegt dem Verfasser noch die angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Ernst Philippi, Vorstand des chem. Institutes der Universität Innsbruck, den aufrichtigsten Dank auszusprechen. Nur durch dessen selbstlose und tatkräftige Unterstützung war es möglich, die vorliegende Untersuchung durchzuführen.

Innsbruck (Sillgasse 2), 10. Oktober 1931.

(Eingegangen 14. Oktober 1931.)

Über die Kernstruktur.

Von A. Carrelli.

In dieser Note wollen wir von dem Gamowschen Modell für die Kerne des $4N_\alpha$-Typus ausgehend[1]), und auf die empirischen Astonschen Data[2]) gestützt, einige Bemerkungen über den Bau des Kerns machen.

1. Nach dem Tröpfchenmodell von Gamow hat ein Kern des $4N_\alpha$-Typus infolge seiner Bildung einen Massendefekt, der, wie Gamow gezeigt hat, in Energie ausgedrückt durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$E = -\frac{\hbar^2}{4 m_\alpha R_0^2}(N_\alpha)^{1/3} + \frac{4e^2}{R_0}(N_\alpha)^{2/3}. \quad (1)$$

Die Werte, die von (1) erhalten werden, wenn man die Werte der universellen Konstante $\hbar$, m_α (α-Teilchenmasse) c einsetzt und $R_0 = 2 \cdot 10^{-13}$ cm (R_0 = Radius der Wirkungssphäre der α-Teilchen) annimmt, stimmen mit den Astonschen Messungen ziemlich gut überein.

Bekanntlich gibt aber Gleichung (1) die Massendefekte nur für die leichten Kerne von $4N_\alpha$-Typus, eigentlich bis Ar ($N_\alpha = 10$). Nach diesem Element, das gerade das Minimum der Kurve (1) darstellt, nimmt der Massendefekt mit zunehmender Anzahl der α-Teilchen zu, und statt dessen zeigen die experimentellen Data,

1) Gamow, Proc. Roy. Soc. **126**, 632, 1930.

2) Für alle experimentelle Werte haben wir den schönen Bericht Houtermans (Erg. der exakt. Naturwiss. Bd. 9, 123) benutzt.

daß auch nach Ar die Massendefekte noch abnehmen. Aber die Kerne, die dem ersten Ar-Isotop folgen, gehören zu einer Massendefektkurve die verschieden von der ersten Kurve ist, weil die erste auf die Kerne ohne freie Kernelektronen sich bezieht, während die zweite zu Kernen mit zwei Kernelektronen gehört.

Wir haben keinen theoretischen Ausgangspunkt hinsichtlich der Massendefekte der Kerne des $4N_\alpha$-Typus mit freien Kernelektronen, aber wir können aus den experimentellen Daten manche Kenntnisse darüber erlangen. In der Tat kennen wir theoretisch und experimentell den absteigenden Ast der Kurve ohne freie Kernelektronen für die leichten Kerne aus den Astonschen Daten und der Gamowschen Theorie, aber wir haben doch die Möglichkeit auch etwas über die Massendefektkurve der radioaktiven Elemente zu erfahren; aus den Energiedaten des α-Zerfalls kann man nicht die genauen Massendefekte sondern, und sehr gut sogar, die Massendefektänderungen für Kerne, die sich um ein α-Teilchen unterscheiden, bestimmen; und das ist möglich für drei verschiedene Kerntypen $[4N_\alpha,\ 4N_\alpha+2,\ 4N_\alpha+3]$; in solcher Weise können wir die Neigung des ansteigenden Astes einer Gamowschen Kurve mit freien Kernelektronen experimentell bestimmen.

Die folgende Tabelle gibt dann die mittleren Massendefekte pro α-Teilchen für die Kurve ohne freie Kernelektronen und für die Kurve mit 24 Kernelektronen in bezug auf drei verschiedene Kerntypen. Die mittlere Neigung der ersten Kurve bezieht sich auf den absteigenden Ast, der zweiten auf den ansteigenden Ast; die erste ist aus den Astonschen Kurven erzielt, die zweite aus den radioaktiven Daten. Die Zahlen geben die Massendefekte pro α-Teilchen in mg A.G.E.

Kerntypus	$N_e = 0$ absteigender Ast	$N_e = 24$ ansteigender Ast
$4N_\alpha$	$-5{,}0$	$+6{,}2$
$4N_\alpha+2$	$-6{,}5$	$+6{,}5$
$4N_\alpha+3$	$-8{,}0$	$+6{,}2$

Man kann also in erster Annäherung sagen, daß die zwei Neigungen für die Kurve mit $N_e = 0$ und für die Kurve mit $N_e = 24$ gleich sind. Aus dieser Tatsache wäre es möglich, wenn man noch etwas sagen will, auf folgendes zu schließen: in der (1) Kurve (Massendefekte in Funktion der Zahl der α-Teilchen) ist zu bemerken, daß die Kurve (1) ein Minimum hat, das unsymmetrisch ist in bezug auf die zwei Schnittpunkte der Kurve mit der N_α-Achse; der zunehmende Ast steigt langsamer an als der abnehmende Ast abfällt. Aber es ist möglich mit Veränderung der Koeffizienten in (1) eine Kurve zu konstruieren, die folgende Eigenschaft hat: mittlere Neigung des ansteigenden Astes gleich der ungeänderten mittleren Neigung des absteigenden Astes der Kurve (1). Die Größen, die in (1) erscheinen, sind die universellen Konstanten h, e, m_α und die Größe R_0, mittlerer Wirkungsradius eines α-Teilchen, und diese Größe ist die einzige, die man veränderlich denken kann, um die gewünschte Veränderung in der Massendefektkurve hervorzurufen.

Mit einer kleinen Änderung von R_0 kann man erreichen was man will, und es ist bemerkenswert, daß gerade eine Verkleinerung von R_0 die gewünschte Veränderung in der Neigung der Massendefektkurve erzeugt. Schon eine Halbierung des R_0-Wert verursacht eine große Änderung der mittleren Neigung. Man kann es sehr gut sehen, wenn man die Kurve graphisch konstruiert. In dem Gedankenkreise der Gamowschen Theorie zeigt diese Bemerkung, daß die Wirkung der freien Elektronen gedeutet werden kann, wie eine Verkleinerung des R_0-Wertes, d. h. wie eine größere Packung der α-Teilchen in den Kernen, die freie Elektronen enthalten.

Wenn aber R_0 etwas kleiner geworden ist, muß man noch bemerken, daß das Minimum der Kurve tiefer wird, und zwar mit ziemlich großer Veränderung, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man die Rechnung ausführt.

2. Die experimentell wenig bekannte Massendefektkurve mit freien Kernelektronen zeigt zwei Verschiebungen bezüglich der ersten Kurve, der Kurve ohne freie Kernelektronen: eine Verschiebung in der zunehmenden Richtung der N_α-Achse, und die andere längs der E-Achse.

Die Kurve mit $N_e = 24$ liegt ungefähr in derselben Höhe wie die erste Kurve ($N_e = 0$); wenn man daher bemerkt, daß eine Veränderung in der positiven Neigung der Kurve eine Vergrößerung im absolutem Werte des Minimums verursacht, so ist daraus zu schließen, daß die Veränderung in der Gleichung (1), wenn wir von Kernen mit $N_e = 0$ zu Kerne mit $N_e = 24$ übergehen, nicht nur eine Verkleinerung von R_0 sondern auch einen Zusatz einer positiven Größe verursacht.

Eine genaue Kenntnis der Stellen, wo die Minima der verschiedenen Kurven sich befinden, wird sicher interessante Anhaltspunkte geben über die noch sehr unbekannte Wirkung der Kernelektronen. Wenn die Kenntnis der Minimumlage auch noch lückenhaft ist, so kann es doch möglich sein, die andere Verschiebung der Kurve, die Verschiebung in die N_α-Richtung, mindestens für die letztere Kurve ($N_e = 24$)

etwa zu schätzen. Diese Kurve schneidet die N_α-Achse ungefähr für $N_\alpha = 60$; eine genaue Kenntnis der Abszissenwerte ist noch nicht möglich, weil die Massendefekte pro α-Teilchen für Radioelemente noch nicht gut bekannt sind, aber auch wenn man diesen Umstand mitberechnet, hat man für den Nullpunkt eine Ungenauigkeit, sagen wir von 10 Proz. Die beiden Nullpunkte für die erste Kurve $N_e = 0$ sind $N_\alpha = 0$ und etwa $N_\alpha = 24$; die Nullpunkte für die letztere Kurve ($N_e = 24$) sind etwa $N_\alpha = 60$ und $N_\alpha = 36$: wenn also in einem Kerne 24 Elektronen, d. h. 12 Elektronenpaare sich befinden, so verschiebt sich die Kurve der Massendefekte um ungefähr 36 α-Teilchen. Diese Tatsache, die man hier nur grob berechnet hat, weist auf eine besondere Wirkung der freien Kernelektronen hin; d. h. die Elektronenpaare verursachen eine Verminderung der α-Teilchen, die für die Massendefekte wirksam sind, und die Abnahme ist größer als die im Kern enthaltenen Elektronenpaare.

3. Man kennt bis jetzt mehrere Isotope, die sich um ein Proton und ein Elektron unterscheiden. Mittels der Astonschen Daten ist es möglich, die Änderung der Massendefekte zu berechnen, wenn ein solches Aggregat in den Kern hineingefügt wird.

Die folgende Tabelle enthält die berechneten Werte. Man hat erstens die Änderung berücksichtigt, die folgende Variationen im Kerntypus hervorrufen

$$4N_\alpha \rightarrow 4N_\alpha + 1;\ 4N_\alpha + 1 \rightarrow 4N_\alpha + 2;$$
$$4N_\alpha + 2 \rightarrow 4N_\alpha + 3$$

und zweitens die Fälle, wo eine Änderung

$$4N_\alpha + 3 \rightarrow 4(N_\alpha + 1)$$

erscheint.

Unter MD und $M'D'$ steht die Protonenzahl und die Massendefekte pro α-Teilchen, unter $D—D'$ stehen die Massendefektunterschiede.

Die Zahlen, die den Bau der Tabelle ermöglichen, sind noch sehr unsicher, aber die Regelmäßigkeit, die man merkt, ist vielleicht reell. Wenn man einige Schlüsse ziehen will, ist zu bemerken, daß für die ersten drei Änderungen die Anlagerung eines Protons und eines Elektrons den Massendefekt vergrößert; d. h. die Anlagerung ist ein exothermer Prozeß; wenn dagegen in einem $4N_\alpha + 3$-Kern noch ein Proton und ein Elektron hineingefügt wird, und der $4N_\alpha + 3$-Kern in einen $4(N_\alpha + 1)$-Kern umgeformt wird, so ist der Prozeß endotherm. Die Umformung $4N_\alpha \rightarrow 4(N_\alpha + 1)$ kann aber auf zwei verschiedene Arten realisiert werden; einmal kann man sich denken, daß ein α-Teilchen direkt hineingefügt wird, oder aber wir können viermal ein Proton und ein Elektron hineinfügen, und dann ein Elektronenpaar herausnehmen. Von Proton und Elektron und $4N_\alpha$-Kern ausgehend brauchen wir in dem ersten Fall nur die Bildung eines α-Teilchens und das Hinzufügen eines solchen Aggregats in den Kern zu betrachten; in dem zweiten Fall brauchen wir drei Umbauten des ersten Typus, einen Umbau des zweiten Typus und endlich das Herausnehmen eines Elektronenpaares aus dem Kern.

Z	Sym.	MD	$M'D'$	$D—D'$	Z	Sym.	MD	$M'D'$	$D—D'$
3	*Li*	6	7			*Sn*	114	115	
		5,7	13,5	— 7,8	50		160	169	— 9
5	*B*	10	11		50	*Sn*	118	119	
		6,4	16,7	— 10,3			164	173	— 9
8	*O*	16	18		50	*Sn*	120	121	
		8,6	33,0	— 24,4			153	161	— 8
10	*Ne*	20	22		50	*Sn*	121	122	
		10,4	21,6	— 10,8			161	170	— 9
36	*Kr*	80	82		54	*Xe*	130	131	
		117	132	— 15			154	162	— 8
36	*Kr*	82	83		80	*Hg*	198	199	
		132	140	— 8			106	113	— 7
50	*Sn*	116	117		80	*Hg*	200	201	
		147	156	— 9			92	100	— 8
50	*Sn*	117	118		80	*Hg*	201	202	
		156	164	— 8			100	107	— 7
					82	*Pb*	206	207	
							180	117	— 7
36	*Kr*	83	84		54	*Xe*	131	132	
		140	117	+ 23			162	141	+ 21
50	*Sn*	115	116		80	*Hg*	199	200	
		169	147	+ 22			113	92	+ 21
50	*Sn*	119	120		82	*Pb*	207	208	
		173	153	+ 20			117	96	+ 21

Mit solchen idealen Prozessen wäre es möglich, die Energie der Elektronenpaare, wenn es überhaupt noch möglich ist von Energie der Kernelektronen zu sprechen, mit der Kenntnis der Massendefekte zu berechnen: sei in der Tat M_a der Massendefekt eines a-Teilchens, ΔD_a die Massendefekte pro a-Teilchen, ΔD_1 die pro Proton und Elektron in dem ersten Umbau, ΔD_2 die pro Proton und Elektron in dem zweiten Umbau und E_e die Energie des Elektronenpaares, so hat man die folgende Gleichung zwischen diesen verschiedenen Größen

$$M_a + \Delta D_a = 3\,\Delta D_1 + \Delta D_2 + E_e.$$

Die genauere Kenntnis der Massendefekte würde die Möglichkeit geben, diese Gleichung zu benutzen. Jetzt ist es nur möglich die Größe E_e grob zu schätzen für einen Kern der sich in dem absteigenden Ast befindet: in der Tat ist der M_a-Wert gleich — 29 mg A.G.E. ΔD_a für den Kern des absteigenden Astes ungefähr — 5 mg, für ΔD_1 können wir — 7 mg annehmen und für ΔD_2 ungefähr + 21: dann hat man

$$E_e \sim -34 \text{ in mg A.G.E.}$$

Dies ist eine ziemlich große Energiemenge, man kann darüber aber nicht viel mehr sagen, wenn die Massendefekte nicht besser bekannt sind.

(Eingegangen 17. November 1931.)

Zur van der Waalsschen Gleichung der Edelgase.

Von E. Neusser.

Eine vor einiger Zeit erschienene Arbeit[1]), die dasselbe Thema für Wasserstoff und Kohlendioxyd behandelte, versuchte, die Größen a und b der van der Waalsschen Gleichung ohne jegliche Voraussetzung direkt aus zusammengehörigen Druck-, Volums- und Temperaturbeobachtungen zu berechnen, soweit hierfür solche in genügender Genauigkeit zur Verfügung stehen. So notwendig diese Berechnungen besonders beim Wasserstoff waren, um die universelle Gaskonstante und die absolute Temperatur des Eispunktes zu berechnen — dazu mußte ein Gas mit sehr niedriger kritischer Temperatur und mit einem Molekulargewicht gewählt werden, das auch auf chemischem Wege bestimmt werden kann —, so führten sie doch nicht zu einer genügend klaren Einsicht in die Gesetze, denen die van der Waalsschen Größen unterworfen sind. Wenn eine Vermutung darüber erlaubt ist: Es sind wohl Gleichgewichtsverschiebungen von Ortho- und Parawasserstoff bei tieferen Temperaturen daran schuld, daß das Bild sich so verwickelt zeigt. Das Kohlendioxyd andererseits eignet sich wegen der Dreiatomigkeit seines Moleküls zu solchen Untersuchungen von vornherein nicht, sondern wurde gewählt, um die Dampfdruckverhältnisse und die kritischen Größen zu studieren.

In der vorliegenden Arbeit wird nun versucht, dieselbe Berechnungsart auf die Edelgase anzuwenden, wo am ehesten einfachere Zusammenhänge zu erwarten sind. Betreffs des Grundgedankens der Berechnung, sowie betreffs der Wahl der verwendeten Einheiten und Konstanten kann auf die erwähnte Arbeit[2]) verwiesen werden. Eine kleine Modifikation erleidet nur die Berechnung der grundlegenden Größen R und T_0. Hier sind die Molekulargewichte nicht anderweitig bekannt. Es wurde daher für jedes Edelgas der annähernd bekannte Wert aus den Atomgewichtstabellen eingesetzt, unter der Annahme, daß nicht ein Mol, sondern n Mole vorliegen (n ist dann eine Zahl wenig verschieden von 1). Die Gleichung

$$nRT = \frac{p_2 v_2^2 - p_1 v_1^2}{v_2 - v_1} \quad \text{(vgl. l. c. S. 1042)}$$

ergibt, angewendet auf niedere Drucke und hohe Temperaturen, die Größen $nRT \cdot R$ muß aus den Rechnungen über den Wasserstoff entnommen werden; dort ergab sich $R = 0{,}082051$, in Übereinstimmung mit dem Werte von Henning[3]). Zur Berechnung von v_1 und v_2, die sich auf ein Mol beziehen, werden die Litergewichte bei 0° C und 1 atm. benötigt. Es liegen folgende Messungen vor (nur solche neueren Datums wurden berücksichtigt):

He: 0,17856 g/Liter (Heuse, 1913)[4]).
0,17843 g/Liter (Taylor, 1917)[5]).
0,17846 g/Liter (Baxter u. Starkweather, 1926)[6]).

Als Mittel wurde angenommen

$$\underline{0{,}17848 \pm 5{,}6 \cdot 10^{-5} \text{ g/Liter.}}$$

1) Neusser, Physik. Zeitschr. **31**, 1041, 1930.

2) l. c. S. 1041 und 1042.

3) Henning, Zeitschr. f. Phys. **6**, 69, 1921.

4) Heuse, Verhandlg. d. physik. Ges. **15**, 518, 1913.

5) Taylor, Phys. Rev. **10**, 653, 1917.

6) Baxter u. Starkweather, Proc. Amer. Acad. **11**, 231, 1925; **12**, 20, 1926.

Ne: 0,9002 g/Liter (Watson, 1910)[7]).
0,8985 g/Liter (Leduc, 1918)[8]).
0,89900 g/Liter (Baxter u. Starkweather, 1928)[9]).

Mittel: 0,8996 ± 0,0007 g/Liter. (Der Zahl von Baxter und Starkweather wurde das doppelte Gewicht gegeben.)

Ar: 1,78375 g/Liter (Schultze, 1915)[10]).
1,7834 g/Liter (Holst u. Hamburger, 1916)[11]).
1,7825 g/Liter (Leduc, 1918)[8]).

Nach Moles[12]) ist der beste Mittelwert 1,7833 g/Liter. Der wahrscheinliche Fehler kann etwa auf ± 0,0005 angeschlagen werden.

Ein Ausgleichungsverfahren, ganz ähnlich wie früher, ergibt n und die Temperatur des Eispunktes T_0. Aus n ist dann ein genauer Wert des Atomgewichtes zu berechnen. Die Resultate für *He*, *Ne* und *Ar* enthält die Tabelle I; für *Kr* und *X* reichen die vorliegenden Messungen für eine solche Rechnung nicht aus.

Tabelle I.

Gas	T_0	Atomgewicht
He	$273{,}21_7 \pm 0{,}013$	$4{,}0031 \pm 0{,}0012$
Ne	$273{,}20_7 \pm 0{,}013$	$20{,}176 \pm 0{,}015$
Ar	$273{,}20_7 \pm 0{,}012$	$39{,}936 \pm 0{,}012$

Die wahrscheinlichen Fehler bei den Atomgewichten ergeben sich aus dem Ausgleichungsverfahren viel kleiner. Die Atomgewichte können nun aber doch nicht genauer sein, als die Litergewichte bekannt sind. Es wurden daher hier überall dieselben prozentischen Fehler angenommen wie bei jenen.

Die Werte T_0 stimmen nicht nur untereinander, sondern auch mit den früher bei H_2 erhaltenen ($T_0 = 273{,}20 \pm 0{,}02$) innerhalb der Fehlergrenzen überein. Als bestes Mittel kann angenommen werden:

$$T_0 = 273{,}207 \pm 0{,}007.$$

Eine Kontrolle der Atomgewichte ermöglichen nur die massenspektroskopischen Präzisionsbestimmungen von Aston[13]), die eine Genauigkeit von 1/10000 für das Atomgewicht jedes einzelnen Isotopen beanspruchen. Die Mischungsverhältnisse der Isotopen sind aber nur beiläufig bekannt. Beim Helium liegt die Sache einfach. Hier findet Aston für das einzige Isotope das Atomgewicht 4,00216 ± 0,0004. Das stimmt annähernd mit dem obigen Werte überein und fällt noch innerhalb seiner Fehlergrenze. Das eine steht wohl fest und ist auch schon in den letzten Atomgewichtstabellen berücksichtigt worden: Das Atomgewicht des *He* ist größer als 4, der wahre Wert dürfte zwischen 4,002 und 4,003 liegen. Beim *Ne* gibt Aston folgende Atomgewichte an: Für Ne_{20} 20,0004, für Ne_{22} 22,0048; das Mischungsverhältnis ist annähernd 90 Proz. Ne_{20} + 10 Proz. Ne_{22}. Daraus würde sich das praktische Atomgewicht des *Ne* (mit Berücksichtigung der Sauerstoffisotopen O_{17} und O_{18}[14])) zu 20,199 ergeben. Angesichts der Unsicherheit in den Mischungsverhältnissen wird man auch diese Übereinstimmung noch gut nennen können[15]). Dagegen ist die Übereinstimmung beim *Ar* vorzüglich. Nach Aston sind die einzelnen Atomgewichte für Ar_{40}: 39,971 und für Ar_{36}: 35,976, von letzterem ist höchstens 1 Proz. vorhanden. Daraus ergibt sich das praktische Atomgewicht des *Ar* zu 39,927 (wieder mit Berücksichtigung von O_{17} und O_{18}). Aus dem oben berechneten Atomgewicht, 39,936, würde sich der Anteil von Ar_{36} zu 0,8 Proz. ergeben.

Im folgenden sind die Resultate der Berechnung der van der Waalsschen Größen a und b in Form von Diagrammen für die einzelnen Edelgase angegeben.

Helium.

Zu verwenden waren vor allem die vorzüglichen Messungen von Holborn und Otto[16]), ferner, besonders für tiefe Temperaturen, die Resultate von Bocks und K. Onnes[17]).

A. Höhere Temperaturen. Bei höheren Temperaturen und ungefähr bis zur Temperatur der flüssigen Luft herab ist eine Abhängigkeit der van der Waalsschen Größen vom Druck

7) Watson, Journ. Chem. Soc. **97**, 810, 1910.
8) Leduc, Ann. d. Phys. **9**, 5, 1918.
9) Baxter u. Starkweather, Proc. Amer. Acad. **14**, 50, 1928.
10) Schultze, Ann. d. Phys. **48**, 269, 1915.
11) Holst und Hamburger, Zeitschr. f. physik. Chem. **91**, 525, 1916.
12) Moles, Berl. Ber. **60**, 134, 1927.
13) Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 487, 1927.
14) Vgl. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 511, 1930. Danach sind die massenspektroskopisch gefundenen Atomgewichte um 1/10000 zu verkleinern.
15) Rechnet man nach Hogness und Kvalnes (Nature **122**, 441, 1928) mit 88 Proz. Ne_{20}, 10 Proz. Ne_{22} und 2 Proz. von dem (sehr fraglichen) Ne_{21}, so kommt man auf 20,22, was wohl sicher schon zu hoch ist.
16) Holborn und Otto, Zeitschr. f. Phys. **33**, 1, 1925.
17) Bocks und K. Onnes, Onnes Comm. Nr. 170a, 1924.

nicht zu konstatieren. Die Fig. 1 gibt die Temperaturabhängigkeit dieser beiden Größen wieder (Einheiten sind Liter und Atm.). Von etwa + 50° C aufwärts ist $a = 0$. Beim Wasserstoff wurde ein ähnliches Verhalten gefunden.

Fig. 1.

Schames[18]) berechnet aus dem Reibungskoeffizienten die van der Waalsschen Größen, natürlich nur für Atmosphärendruck. Seine Resultate sind mit den hier vorliegenden daher nicht vergleichbar, weil diese nur für höhere Drucke (von rund 20 Atm. an) mit genügender Verläßlichkeit berechnet werden können; ob die Druckunabhängigkeit dann auch bis zu den niedrigsten Drucken gilt, ist nicht so sicher. Die Zahlen von Schames sind bis zu — 50° C herunter merklich höher als die hier angegebenen, weichen aber immerhin nur um 5 bis höchstens 10 Proz. von den unseren ab. Unter — 50° C ist die Übereinstimmung befriedigend. Die Aufklärung der Differenzen, soweit sie vorhanden

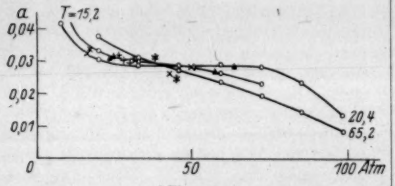


Fig. 2.

sind, ist erst von einer restlosen theoretischen Bewältigung des Problems der Zustandsgleichung zu erwarten. Die tiefsten, von Schames berücksichtigten Temperaturen fallen schon in das Gebiet der Druckabhängigkeit von a und b.

B. Tiefe Temperaturen. Die Fig. 2 bis 4 geben die Druckabhängigkeit von a und b für verschiedene Temperaturen von 65° abs. abwärts. Die Größen bei der tiefsten durchgemessenen Temperatur von 2,70 abs. und bei Drucken von 0,03—0,065 Atm. wurden wegen ihrer Un-

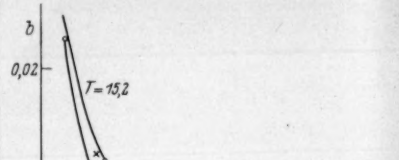


Fig. 3.

sicherheit und wegen ihrer auffallenden Größe ($b = 0{,}6 - 0{,}7$, $a = 0{,}27 - 0{,}29$) nicht in die Figuren aufgenommen. Die nach Bocks und K. O. berechneten Zahlen fügen sich recht gut in die Ergebnisse auf Grund der Messungen von Holborn und Otto ein. Im allgemeinen ist der Verlauf ähnlich wie beim Wasserstoff: Bei höheren Drucken sind a und b fast konstant,

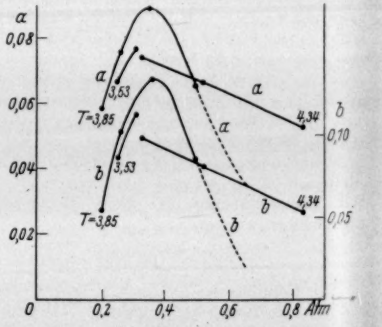


Fig. 4.

bei niederen Drucken steigen beide Größen an. Bei extrem tiefen Temperaturen, nämlich unterhalb der kritischen Temperatur 5,3 abs. (Fig. 4) entstehen wieder die Kurven mit Maximum, ebenso wie bei H_2 und CO_2. Bei den Isothermen von 20,4° und 15,2° abs. zeigt sich bei höheren Drucken eine deutliche Abnahme beider Größen a und b. Das hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß in diesem Druckgebiete

18) Schames, Physik. Zeitschr. **29**, 91, 1928; **32**, 16, 1931.

das Volumen schon kleiner als $2b$ wird, also zentrale Zusammenstöße der Moleküle nicht mehr vorkommen[19]). Bei 20,4 abs. ist bei ungefähr $p = 79$ Atm. $V = 2b$, bei 15,2 abs. ungefähr bei $p = 52$ Atm.

Dampfdruckberechnungen lassen sich auf Grund der vorliegenden Zahlen für a und b kaum vornehmen, weil die Dampfdrucke alle höher liegen als die Druckgebiete, für die Volumsbeobachtungen vorliegen, und eine große Extrapolation sehr fraglich ist. Nur für 3,85° abs. konnte ein halbwegs befriedigendes Ergebnis erzielt werden. Hier wurde, entsprechend dem gestrichelten Teil der Kurven in Fig. 4 so extrapoliert, daß sich für $p = 0{,}57$, $b = 0{,}046$, $a = 0{,}048$ ergab, für $p = 0{,}65$, $b = 0{,}020$, $a = 0{,}035$. Daraus folgen die Volumina der koexistierenden Phasen:

Für $p = 0{,}57 : v_1 = 0{,}051$, $v_3 = 0{,}422$.
Für $p = 0{,}65 : v_1 = 0{,}026$, $v_3 = 0{,}367$.

Die Größe

$$A = p(v_3 - v_1) + a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_3}\right) - RT \ln \frac{v_3 - b^{20})}{v_1 - b},$$

die beim Dampfdruck dieser Temperatur $= 0$ wird, ergibt sich dann

für $p = 0{,}57$ zu $= -0{,}47$,
für $p = 0{,}65$ zu $= +0{,}19$.

Danach wäre der Dampfdruck zu interpolieren auf $p_s = 0{,}627$. Das stimmt annähernd überein mit dem Dampfdruck $p_s = 0{,}600$, der sich aus

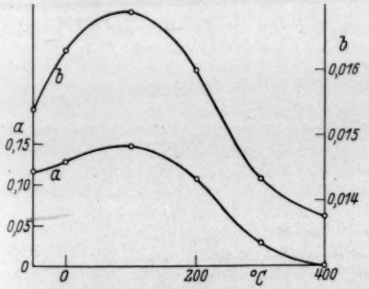


Fig. 5.

der von K. Onnes und Sophus Weber[21]) aus ihren Dampfdruckmessungen abgeleiteten Formel

$$\log p\,(\text{mm}) = 4{,}729 - \frac{7{,}978}{T} - \frac{0{,}1363}{T^2} + \frac{4{,}363}{T^3}$$

berechnen läßt; dabei ist zu berücksichtigen, daß sich p in mm Hg ergibt und daß unter T die absolute Temperatur nach der Leidener Skala zu verstehen ist, nach welcher der Eispunkt bei 273,09° absolut liegt.

Neon.

Benutzte Messungen von Holborn und Otto (l. c.) und von K. Onnes und Crommelin[22]).

Es zeigt sich dasselbe Bild wie beim *He*: Druckunabhängigkeit von a und b ungefähr bis -55^0 C, dann Ansteigen beider Größen

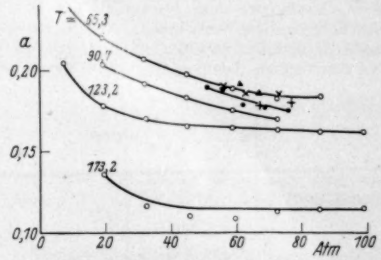


Fig. 6.

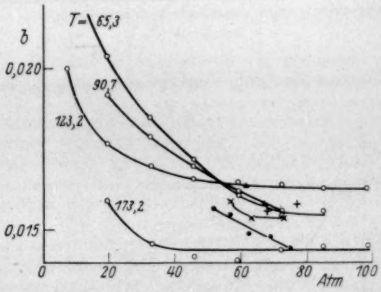


Fig. 7.

mit abnehmendem Druck (Fig. 5 bis 7). Volumsmessungen reichen bis 55,7° abs. herunter, während die kritische Temperatur noch tiefer, nämlich bei 44,7° abs. liegt. Es sind daher Dampfdruckberechnungen von vornherein nicht möglich.

19) Vgl. J. D. van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Deutsch von Dr. Friedrich Roth. Leipzig, J. A. Barth, 1881, S. 55.

20) S. meine eingangs erwähnte Arbeit, S. 1049.

21) K. Onnes und Sophus Weber, Versl. Amst. **24**, 370, 1915/16. Comm. Leiden 147b.

22) K. Onnes und Crommelin, Comm. Leiden **147**. 1915; **154**a, 1921.

Argon.

Benutzte Messungen von Holborn und Schultze[23]), Holborn und Otto[24]) und K. Onnes und Crommelin[25]).

Nur bei den höchsten Temperaturen (400° bis 200°) sind a und b unabhängig vom Druck; selbst bei 150° ist schon eine deutliche Druckabhängigkeit zu konstatieren (Fig. 8 bis 12). Das hängt offenbar mit der ziemlich hohen kritischen Temperatur des Ar zusammen (— 122,4° C).

Dampfdrucke lassen sich aus dem vorliegenden Material, das bei tiefen Temperaturen dürftig ist, kaum berechnen. Bei der tiefsten Temperatur, die in den Fig. 11 und 12 wiedergegeben ist, läßt sich die Extrapolation bis zu dem Druck, bei dem vermutlich der Dampfdruck liegt, nicht vornehmen. Außerdem liegen noch Messungen von K. O. und Crommelin bei den tieferen Temperaturen $T = 133{,}59$ und $T = 123{,}61$ vor, aus denen sich ergibt:

$T = 133{,}59$: $p = 13{,}3$: $b = 0{,}044$, $a = 1{,}630$.
$p_s = 30{,}4$. Soll: $p_s = 23{,}5$;

$T = 123{,}61$: $p = 12{,}0$: $b = 0{,}038$, $a = 1{,}615$.
$p_s = 16{,}0$. Soll: $p_s = 15{,}5$.

Die Sollwerte sind durch Interpolation der Dampfdruckmessungen von Crommelin[26]) ge-

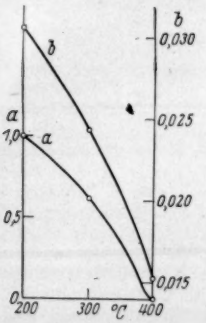


Fig. 8.

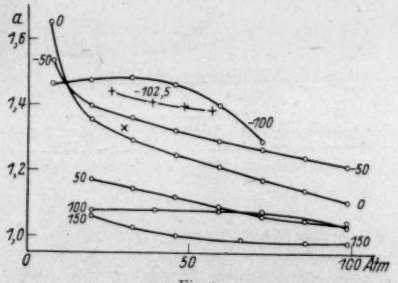


Fig. 9.

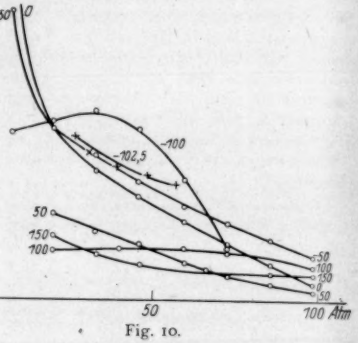


Fig. 10.

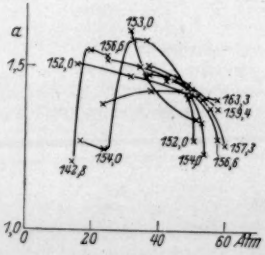


Fig. 11.

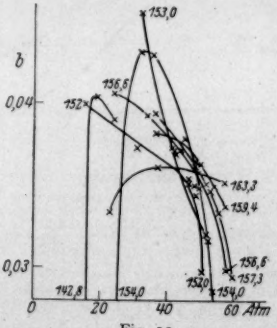


Fig. 12.

23) Holborn und Schultze, Ann. d. Phys. **47**, 1089, 1915.

24) Holborn und Otto, Zeitschr. f. Phys. **23**, 77, 1924; **30**, 320, 1924.

25) K. Onnes und Crommelin, Comm. Leiden, Nr. **118**b, 1910.

26) Crommelin, Versl. Amst. **22**, 510, 1913. Comm. Leiden Nr. **138**c.

funden. Wie man sieht, stimmt der erste Dampfdruckwert gar nicht, weil der Druck der Volumsmessungen doch schon zu weit vom Dampfdruck entfernt ist. Der zweite Dampfdruckwert stimmt annähernd.

Krypton und Xenon.

Für die beiden schweren Edelgase liegen nur ältere Messungen von Ramsay und Travers[27]) bei den beiden Temperaturen 11,2° C und 237,2° C vor, aus denen sich sichere Resultate mit der hier befolgten Rechnungsweise nicht ableiten lassen. Zur Bestimmung der Atomgewichte sind die Temperaturen zu niedrig und die Drucke zu hoch (alle Drucke über 25 Atm.). Beim Krypton scheint bei 80 bis 90 Atm. b ungefähr = 0,05, a ungefähr = 2,5 zu sein (Temp. 11,2°), beim Xenon ändern sich beide Größen mit dem Druck so stark (b von 0,07 bis 0,18, a von 5 bis 16), daß dieses Ergebnis nur mit aller Reserve ausgesprochen werden kann.

Als gemeinsame Züge ergeben sich demnach im Verhalten aller Edelgase, soweit man sichere Rechnungsergebnisse erhält, die folgenden:

1. Bei höheren Temperaturen sind die Größen a und b der van der Waalsschen Gleichung druckunabhängig und nehmen beide mit steigender Temperatur ab. Das Gesetz dieser Abnahme ist aber kein einfaches. Bei sehr hohen Temperaturen (im Vergleich zur kritischen) ist $a = 0$, d. h. die Kohäsion kommt praktisch neben der thermischen Bewegung auch bei der größten Dichte nicht mehr in Betracht. Die Temperatur, bei der die Druckabhängigkeit merklich wird, steht in keiner durchsichtigen Beziehung zur kritischen Temperatur; sie ist jedenfalls der kritischen Temperatur nicht proportional, sondern steigt mit einer viel niedrigeren Potenz der letzteren als mit der ersten.

2. Schon weit oberhalb der kritischen Temperatur setzt die Druckabhängigkeit der Größen a und b ein, und zwar in dem Sinne, daß bei niedrigem Druck beide Größen hoch sind, bei höheren Drucken abnehmen und dann fast konstant bleiben (solange noch nicht $v < 2b$ wird, s. o.). Diese Druckabhängigkeit kann wohl nur gedeutet werden als beginnende Assoziation oder Haufenbildung oder wie man es nennen will.

3. Unterhalb der kritischen Temperatur ist das Verhalten der Edelgase analog dem der schon untersuchten Gase H_2 und CO_2 und kann wohl durch die Ergebnisse bei diesen Gasen ergänzt werden: Im Gebiete des Dampfes steigen a und b stark mit dem Druck, um, bevor noch Kondensation eintritt, wieder stark abzunehmen; bei der Flüssigkeit sind beide Größen konstant. — Für eine quantitative Erklärung dieser Resultate durch eine Theorie liegen somit drei wesensverschiedene Probleme vor.

4. Als Nebenresultat der Arbeit ergaben sich für *He*, *Ne* und *Ar* ziemlich genaue Werte für die Atomgewichte, die mit den Atomgewichten der Atomgewichtstabelle und mit den massenspektrographischen Messungen Astons praktisch übereinstimmen.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

(Eingegangen 23. November 1931.)

27) Ramsay und Travers, Zeitschr. f. physik. Chem. **38**, 679, 1901.

Eine neue Quecksilberlampe aus Glas oder Quarz für Laboratorium und Praktikum.

Von W. Harries
(Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena)
und
A. v. Hippel
(II. Physikalisches Institut der Universität, Göttingen).

Bei den verschiedensten Gelegenheiten benötigt man in den Instituten und Meßlaboratorien eine Lichtquelle, die monochromatisch strahlt oder ein gut definiertes Linienspektrum mit hoher Intensität aussendet. Für solche Fälle hat sich seit langem die Quecksilberbogenlampe eingeführt; ihrer allgemeinen Verwendung jedoch stellten sich bisher erhebliche Widerstände entgegen. Die Quarzlampen sind teuer in der Anschaffung und im Betrieb; meist wird von ihrer großen Leuchtfläche nur ein kleiner Abschnitt ausgenützt. Die bisher üblichen Glaslampen haben gegenüber den Quarzlampen den vielfach ausschlaggebenden Nachteil zu geringer Flächenhelligkeit oder kurzer Lebensdauer. Daher verwendet man Quarzlampen unwirtschaftlich auch dort, wo man nur des sichtbaren Spektrums bedarf. Die Kippzündung — bei fast allen im Handel befindlichen Konstruktionen noch angewendet — verlangt bei exakten Messungen meist ein jedesmaliges Nachjustieren der Apparatur, erhöht den Raumbedarf und erfordert Überwachung. Die Brennlage der Lampe ist festgelegt.

Dementsprechend entstand für den Laboratoriumsphysiker die Forderung nach einer handlichen, automatisch zündenden, in jeder Lage ruhig brennenden, flächenhellen Lampe geeigneter Formgebung aus Glas oder Quarz, die im Betrieb befriedigen kann wie eine normale Glühlampe. Der eine von uns hat eine derartige Quecksilberlampe im II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen für seine eigenen Arbeiten entwickelt. Die Lampe erfuhr dann im Jenaer Glaswerk Schott & Gen. ihre endgültige technische Durchbildung und wird jetzt von dieser Firma in den Handel gebracht.

Der Brenner:

Fig. 1 zeigt die neue Quecksilberlampe im Schnitt. Die schwarze Ausfüllung deutet den Stand des Quecksilbers vor der Zündung an. Das Mittelteil der Lampe, das eigentliche Leuchtrohr, ist als enge Kapillare ausgebildet. In den beiden erweiterten Enden wird die Stromzuführung durch zwei vakuumdicht eingeführte Drähte vermittelt. Zwei Metallkappen dienen zur äußeren Stromzuführung und zur Halterung des Brenners. An einem Ende der Kapillare führt ein enger, von der einen Zuführung durchsetzter Drosselkanal in ein zu etwa zwei Drittel mit Quecksilber, im übrigen mit Luft gefülltes Ausdehnungsgefäß. Da der Drosselkanal in der Mitte des Ausdehnungsgefäßes endigt, wird ein Luftzutritt in das Leuchtrohr in jeder Lage des Brenners verhindert. Dank dieser Konstruktion kann die Lampe in beliebiger Lage transportiert und gebrannt werden. Am anderen Ende des

Fig. 1.

Leuchtrohres, der Kathodenseite, ist eine Heizwicklung auf dem Leuchtrohr aufgebracht und mit ihren Enden an die Kappe bzw. einen Metallring angeschlossen.

Der Brenner kann in Quarz oder einem thermisch hochwertigen Jenaer Sonderglas geliefert werden. Die mittlere Lebensdauer beträgt einige tausend Stunden.

Zur Inbetriebnahme wird der Brenner gemäß der Schaltskizze Fig. 2 über einen Vorwiderstand derart an das Gleichspannungsnetz gelegt, daß Heizwicklung und Leuchtrohr in Serie geschaltet sind. Hierbei hat der Anschluß so zu erfolgen, daß die Heizwicklungsseite des Leuchtrohres Kathode wird. In ungefähr 30 sec nach Anlegen der Spannung entsteht durch die Heizwirkung eine Dampfblase im Leuchtrohr, die Quecksilbersäule zerreißt, der Lichtbogen zündet

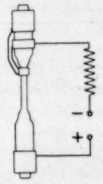


Fig. 2.

und drängt das überschüssige Quecksilber schnell in das Ausdehnungsgefäß zurück. Der in Richtung zur Anode wandernde Bogen kommt an der Erweiterung des Leuchtrohres infolge der erhöhten Abkühlung zum Stehen und brennt ohne einseitige Destillation weiter. Ein Kurzschließen der Heizwicklung ist nicht erforderlich, da nach Zündung des Brenners der Strom auf etwa ein Drittel, also die von der Heizwicklung entwickelte Wärme auf etwa ein Neuntel zurückgeht. Infolgedessen wird die Lampe, falls sie infolge einer Störung im Gleichstromnetz erlöschen sollte, nach Rückkehr der Spannung sofort wieder zünden. Demnach ermöglicht die Lampe sichere Dauerbelichtungen ohne jede Überwachung.

Die von uns entwickelte Quecksilberlampe gehört zu den „offenen" Quecksilberlampen, bei denen das Quecksilber unter dem Druck eines Fremdgases steht und bei denen die Zündung herbeigeführt wird durch Unterbrechung des zunächst geschlossenen Stromkreises im Leuchtrohr. Sie haben ihren Namen bekommen, weil bei den ersten Konstruktionen dieser Art das Quecksilber unter dem Druck der Atmosphäre stand, indem der Brenner nicht abgeschlossen, sondern offen war. Im Gegensatz zu den „offenen" Lampen sind die „geschlossenen" Quecksilberlampen solche, bei denen die Entladung nur unter dem Eigendampfdruck des Quecksilbers steht. Auf die umfangreiche Patentliteratur über offene Quecksilberlampen soll hier nicht eingegangen werden, sondern nur auf einige neuere Veröffentlichungen hingewiesen werden.

Stammreich[1]) gibt eine ausführliche Beschreibung einer offenen Quarz-Quecksilber-Lampe, die von Jaenicke entwickelt wurde. In dem fast horizontalen Leuchtrohr von 20 mm Ø und 150 mm Länge brennt ein Bogen von etwa 12 Amp bei 160—175 Volt. Bernhardt[2]) konstruierte eine offene Quecksilberlampe, die unter Kohlensäuredruck bis zu 650 Atmosphären mit einer Stromstärke von 400 Amp brannte. Während es bei diesen Konstruktionen auf eine möglichst große Gesamtintensität ankam, hat Soltan[3]) eine Konstruktion angegeben, die ähnliche elektrische Daten wie unsere Lampe aufweist und auch für ähnliche Zwecke gedacht ist. Unsere Lampe unterscheidet sich prinzipiell von der Soltanschen durch ihren einfachen rotationssymetrischen Aufbau, durch die Ausbildung des Ausdehnungsgefäßes, die eine Verwendung in jeder Lage gestattet und durch die automatische Zündung mittels elektrischer Heizung.

Die elektrischen und optischen Eigenschaften des Brenners:

Die Lampe brennt mit Gleichspannung von 110 V aufwärts; die Vorwiderstände werden normalerweise für eine Betriebsspannung von 110 V oder 220 V bemessen. Stromstärke und Flächenhelligkeit sind im Endzustand von Klemmenspannung und Vorwiderstand weitgehend unabhängig. Das erklärt sich leicht: Erhöhung der Stromstärke ruft eine Drucksteigerung hervor, die bis zum Druckausgleich Quecksilber in das Ausdehnungsgefäß treibt. Ist das Volumen des Ausdehnungsgefäßes groß im Verhältnis zum Leuchtrohrvolumen und seine Temperatur relativ konstant, so stellt sich der alte Druck wieder her, mit ihm auch Stromstärke und Lichtausbeute, während der Spannungszuwachs die Verlängerung des Lichtbogens kompensiert.

Dem hohen Druck und dem engen Leuchtrohr ist es zuzuschreiben, daß die Stromstärke im Endwert nur etwa 150 mA beträgt. Die Stabilität ist trotz dieses niedrigen Stromes groß, wie die Charakteristik der Lampe bei konstanter Bogenlänge zeigt. Nach Schaltung Fig. 3 wurde bei eingebrannter Lampe und festem Vorwiderstand der konstanten Gleichspannung eine Wechselspannung von 50 Perioden überlagert und die in Fig. 4 dargestellten Strom-Spannungs-Charakteristiken aus oszillographischen Aufnahmen ermittelt. Der umrandete Meßpunkt entspricht dem Gleichstrom-Brennzustand der Lampe; man erkennt — wie schon oben ausgeführt — daß bei ganz verschiedenen Vorwiderständen die sich einstellende Endstromstärke praktisch dieselbe ist. Der geringe Abfall der negativen Charakteristiken zeigt weiter, daß die Stabilität der Entladung relativ groß ist.

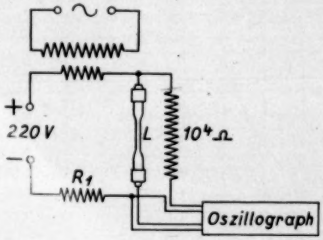


Fig. 3.

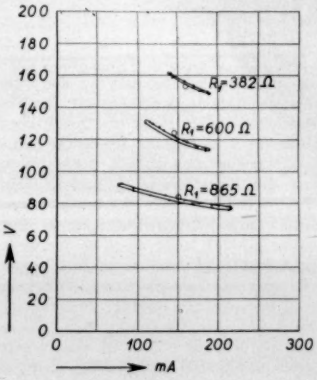


Fig. 4.

In der endgültigen Ausführung wurde für 220 Volt Netzspannung der Vorwiderstand für den Brenner einschließlich Heizwiderstand zu etwa 470 Ohm gewählt. Die Lampe führt dann 150 mA Strom bei 150 Volt Klemmenspannung, hat also einen Eigenverbrauch von 22,5 Watt, während im Vorwiderstand 10,5 Watt vernichtet werden. Dieser niedrige Energieverbrauch und die damit verbundene geringe Wärmeentwicklung gestatten den Einbau des Brenners in gedrängter Apparatur.

Bei Anschluß an 110 Volt soll der Vorwiderstand etwa 260 Ohm betragen. In jedem Fall beträgt der Spannungsabfall an der eingebrannten Lampe etwa zwei Drittel der Klemmenspannung.

1) H. Stammreich, Naturw. **12**, 744. 1926.
2) F. Bernhardt, Physik. Zeitschr. **27**, 713, 1926.
3) A. Soltan, Compt. rend. d. Seances de la Soc. Polon. de Phys. **4**, 301—303, 1929.

Die Flächenhelligkeit des Brenners im Sichtbaren wurde bei Anwendung von spektraler Zerlegung mittels Doppelmonochromators mit einer Photozelle gemessen und mit der Flächenhelligkeit eines Heraeusbrenners verglichen. Die Einbrenncharakteristik der beiden Lampen ist

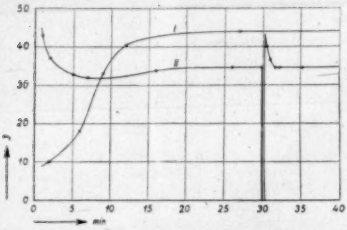
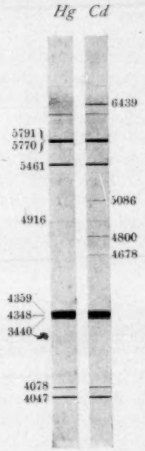


Fig. 5. I Heraeus-Lampe; II Neue *Hg*-Lampe.

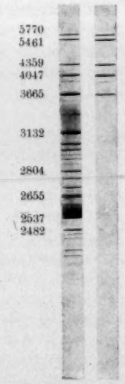
in Fig. 5 dargestellt. Hierbei brannte der Heraeusbrenner mit einem Vorwiderstand von 42 Ohm an 220 Volt Klemmenspannung. Die Messung zeigt, daß der Heraeusbrenner bei dieser Belastung unserem Glasbrenner in der Flächenhelligkeit geringfügig überlegen ist. Die Messungen beziehen sich auf die grüne Quecksilberlinie. Als Ordinate sind die der Intensität proportionalen Elektrometerausschläge aufgetragen, als Abszisse die Brennzeit in Minuten. Der verschiedene Charakter der Lampen prägt sich interessant im Kurvenverlauf aus: Bei der Heraeuslampe der steile Anstieg der Intensität mit wachsender Einschnürung des Bogens bis zum langsamen Erreichen des Wärmegleichgewichts, bei unserem Brenner zuerst Rückgang der Intensität, bis die endgültige Länge des Lichtbogens erreicht ist, dann relativ schnelles Einspielen auf das Wärmegleichgewicht, da die Wärmekapazität des Brenners klein ist. An der mit einem Pfeil bezeichneten Stelle wurde die Lampe durch momentanes Unterbrechen des Stromes zum Erlöschen gebracht. Schon 90 Sekunden nach dem schnellen Wiederzünden ist die alte Flächenhelligkeit wieder erreicht.

Während der Heraeusbrenner bei diesem Vergleich etwa die gleiche Flächenhelligkeit aufweist wie unser Glasbrenner, zeigt sich, daß bei voller Belastung des Heraeusbrenners (Vorwiderstand 30 Ohm) der Heraeusbrenner ungefähr die fünffache Flächenhelligkeit besitzt.

Die Messungen ergeben, daß die Flächenhelligkeit der neuen Lampe gut reproduzierbar ist und der Flächenhelligkeit eines mittelstark belasteten Heraeusbrenners entspricht. Fig. 6a zeigt das Spektrum unserer neuen Lampe in Glasausführung, Fig. 6b dasselbe von einer Lampe mit Quecksilber-Kadmium-Füllung, wie sie ebenfalls geliefert werden kann. Die Spektren wurden mit einem Glasspektrographen und rotempfindlichen Platten aufgenommen. Dementsprechend zeigt das Quecksilberspektrum auch die roten Linien des Quecksilbers. Fig. 7a gibt



a b
Fig. 6.



a b
Fig. 7.

das Spektrum des Quarzbrenners, mit einem Quarzspektrographen aufgenommen, Fig. 7b entsprechend das Spektrum des Glasbrenners.

Halter und Gehäuse:

Um die Lampe in ihren Eigenschaften voll auszunutzen, wurde eine Montierung gewählt, die ein wirklich bequemes Handhaben der Lichtquelle gestattet. Der Brenner sitzt in Federklemmen an einem Halterstabe; dieser wieder

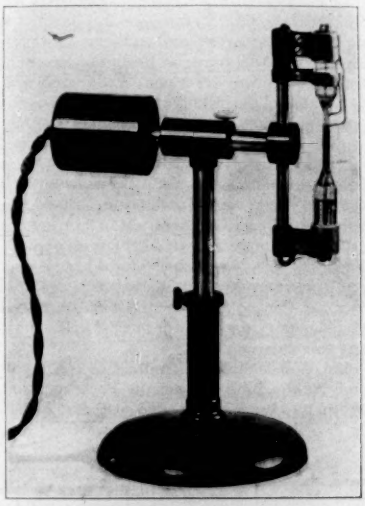


Fig. 8.

wird in der Mitte von einer wagerechten Achse gefaßt, die in dem Klemmring eines normalen Reiterstiftes (13,7 mm ∅) drehbar ist (Fig. 8). Am anderen Ende der Achse ist der Vorschaltwiderstand in einer Grifftrommel untergebracht. Damit ist die Lampe direkt zum Anschluß an die Lichtleitung betriebsbereit.

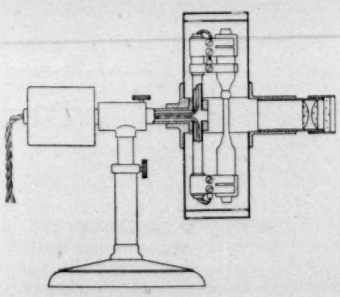


Fig. 9.

Neben dieser einfachen Halterform ist auch eine vollständige Montierung im Lichtschutz-Gehäuse mit Kondensor entwickelt worden. Fig. 9. Auch sind Monochromatfilter für die gelbe, grüne und blaue Quecksilberlinie ungefaßt oder in Aufsteckhülse lieferbar sowie ein Filterglas, das das sichtbare Licht praktisch vollkommen absorbiert, das ultraviolette Licht durchläßt. Damit dürfte allen Anforderungen zu genügen sein.

Zusammenfassung:

Es wird eine neue Quecksilberlampe beschrieben, die folgende besondere Vorteile bietet: Der Brenner besteht aus Glas oder Quarz und ist als spaltförmige Lichtquelle hoher Flächenhelligkeit ausgebildet. Die Lampe zündet automatisch, brennt mit sehr geringem Wattverbrauch und entsprechend kleiner Wärmeentwicklung. Der Bogen brennt sehr ruhig und reproduzierbar in jeder Lage, entsprechend ist der Brenner für alle Verwendungszwecke handlich montierbar. Die Lampe ist billig in der Anschaffung und im Betrieb; ihre mittlere Lebensdauer beträgt einige tausend Brennstunden.

(Eingegangen 19. November 1931.)

Messung der Phasen- und Amplitudenkurven von elektrodynamischen Lautsprechern.

(Mitteilung aus dem Heinrich-Hertz-Institut für Schwingungsforschung.)

Von Will Binder.

Elektrodynamische Lautsprecher besitzen in der Regel bei sehr tiefen Frequenzen Resonanzstellen. Man wendet dieses Mittel absichtlich an, um mit dem so erhaltenen Anstieg der Schwingungsamplitude der Membran nach tiefen Frequenzen hin den in diesem Gebiet auftretenden starken Abfall des Strahlungswiderstandes bis zu gewissen Grenzen zu kompensieren. Daß man damit Erfolge erzielt, zeigt sich darin, daß die Schalldruckfrequenzkurven für tiefe Frequenzen nicht so stark abfallen, wie es ohne Resonanzstelle des Lautsprechers der Fall wäre. Die Folge des Abfalls des Strahlungswiderstandes ist übrigens auch, daß die Eigenperiode des Lautsprechers sich in der Schalldruckkurve nur sehr wenig ausprägt. Trotzdem stört sie, besonders bei geringer Dämpfung des mechanischen Systems des Lautsprechers, infolge der

Ein- und Ausschwingungsvorgänge. Zum großen Teil rührt davon die Erfahrungstatsache her, daß manche dynamische Lautsprecher, besonders bei Wiedergabe von Sprache, sehr unangenehm und hallend klingen.

Wenn man diese Resonanzstellen feststellen will, empfiehlt es sich, die Amplitude der Lautsprechermembran direkt zu messen und nicht den Schalldruck in einer bestimmten Entfernung, da in diese Messung noch der Strahlungswiderstand eingeht. Die Eigenperiode macht sich natürlich nicht nur in der Amplitudenkurve, sondern auch in der Phasenkurve bemerkbar, die die Phasenverschiebung zwischen mechanischer Schwingungsamplitude und elektrischem Strom angibt. Im folgenden wird eine stroboskopische Anordnung beschrieben, die in einfacher Weise beides zu messen gestattet[1]).

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Von den beiden Lampen B und C werden 2 Lichtstrahlen erzeugt. Diese treffen auf die Spalte R bzw. Q und werden von der Lochscheibe L, die hinter den Spalten rotiert, beide in derselben Frequenz, unterbrochen. Der Lichtstrahl durch den Spalt Q trifft auf eine Photozelle P. Der in dieser erzeugte

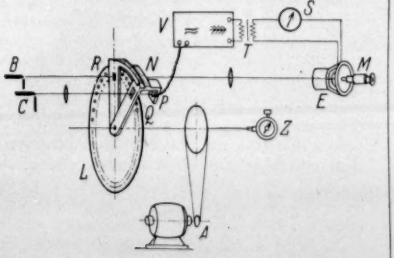


Fig. 1. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Untersuchung von Phasen- und Amplitudenkurven von Lautsprechern.

Wechselstrom, der durch geeignete Ausbildung des Lichtspaltes und des Loches hinreichend genau sinusförmig ist, wird mit Hilfe eines Verstärkers V verstärkt und über den Ausgangstransformator T und den Strommesser S auf die Schwingspule des elektrodynamischen Lautsprechers E gegeben. Der andre Lichtstrahl geht durch den Spalt R direkt auf die Lautsprechermembran. Durch diese Anordnung ist erreicht, daß die Lautsprechermembran in derselben Frequenz schwingt, in der sie beleuchtet wird, d. h. sie erscheint stillstehend. Wählt man nun die Belichtungszeit des Lautsprechers recht klein, — dadurch, daß man den Spalt R sehr schmal und die Löcher in der Lochscheibe sehr fein macht, — so wird die Membran nur einen kurzen Augenblick beleuchtet und man erhält scharfe stehende Bilder. Betrachtet man einen Punkt der Membran mit einem Mikroskop M mit Okularmikrometer senkrecht zur Bewegungsrichtung der Membran, so bleibt der beobachtete Punkt immer an derselben Stelle stehen, beispielsweise in der Elongation a von der Ruhelage. Verschiebt man nun den Lichtspalt Q auf einem Kreis um die Achse der Lochscheibe, so tritt gegenüber dem Lichtstrahl durch R eine Phasenverschiebung φ auf. Diese bewirkt, daß man den Punkt der Membran an einer anderen Stelle der Elongation sieht. Man hat es also in der Hand, durch Schwenken des den Spalt Q tragenden Hebels jede beliebige Phasenverschiebung zwischen Membranbewegung und Spannung am Eingang des Verstärkers einzustellen. Die Messung der Phasenverschiebung erfolgt folgendermaßen:

Die Ruhelage der Membran, die sich einfach durch Abblendung des auf die Photozelle fallenden Lichtes und damit aussetzender Erregung der Lautsprechermembran ergibt, wird in dem

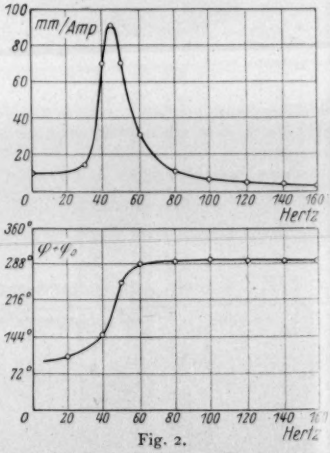


Fig. 2.

Fig. 2—4. Amplitudenkurven und Phasenkurven von drei verschiedenen elektrodynamischen Lautsprechern.

Okularmikrometer fixiert. Bei darauffolgender Erregung des Lautsprechers wird der Phasenwinkel so eingestellt, daß der beobachtete Punkt sich in der Ruhelage befindet. Man hat also nur

1) Das Verfahren ist nach einer Angabe von M. v. Ardenne zur Untersuchung von Lautsprechermembranen weiterentwickelt worden, s. M. v. Ardenne, Funkbastler, Heft 34, 1930 (vgl. auch B. Voigt, Zeitschr. f. techn. Physik, **12**, 76, 1931).

abwechselnd den Lichtstrahl zur Photozelle ein- und auszuschalten und dabei die Phase durch Verschiebung des Lichtspaltes Q so zu verändern, daß der Membranpunkt stillzustehen scheint. Auf diese Weise ist eine genaue Einstellung möglich. Will man die Phasendifferenz absolut bestimmen, so muß der Winkel zwischen den Lichtspalten R und Q gemessen werden. Im vorliegenden Fall wurde dies nicht ausgeführt, weil nur der Gang der Phasendifferenz bei Veränderung der Frequenz von Interesse war.

Um die Amplitude zu messen, verändert man für jede Frequenz den Phasenwinkel, so daß der beobachtete Punkt von einem Umkehrpunkt der Elongation durch die Ruhelage nach dem anderen Umkehrpunkt wandert. Die Entfernung beider Umkehrpunkte gibt die doppelte Amplitude, die gleichfalls im Okularmikrometer genau abzulesen ist.

Phasen- und Amplitudenwerte werden für verschiedene Frequenzen festgestellt; die Frequenz ergibt sich aus Touren- und Lochzahl der Scheibe. Um die Phasenwerte des Lautsprechers

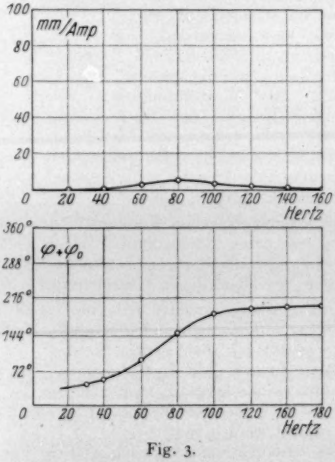


Fig. 3.

zu erhalten, ist noch der Phasengang des Verstärkers zu eliminieren; diese Messung erfolgte durch Oszillographieren von Ein- und Ausgangsspannung des Verstärkers. Die Amplitudenwerte wurden für alle Frequenzen auf gleiche Stromstärke im Ausgangskreis umgerechnet.

Beispiele der Meßmethode sind in Fig. 2 bis 4 gezeigt, die sämtlich dynamische Lautsprecher darstellen. Die Amplituden sind in mm/Ampere, die Phasenwerte in Winkelgraden aufgetragen, wobei eine willkürliche Anfangsphase φ_0 (Winkel zwischen R und Q) vorhanden ist.

Fig. 2 zeigt einen sehr wenig gedämpften Lautsprecher; der Phasensprung an der Resonanzstelle erstreckt sich infolgedessen auch nur über einen kleinen Frequenzbereich. Fig. 3 zeigt im Gegensatz hierzu eine wesentlich bessere

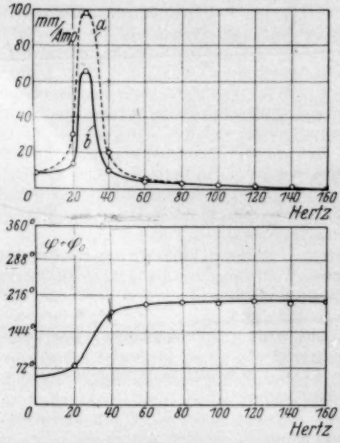


Fig. 4.

Kurve. Die Dämpfung, die durch die Membranbefestigung bedingt ist, ist hier erheblich höher. Die Phasendrehung erfolgt ebenfalls über einen breiteren Frequenzbereich. Die Ausgleichsvorgänge sind hier also weitgehend reduziert. Fig. 4 zeigt noch in Kurve a den Einfluß des Schallschirms. Ein Lautsprecher ohne Schallschirm hat infolge des unmittelbaren Luftdruckausgleichs um die Membran herum nur einen geringen Strahlungswiderstand, deshalb ist die Amplitude größer, als wenn der Lautsprecher mit einer Schallwand versehen wird (Kurve b).

Das beschriebene Verfahren eignet sich wegen der erforderlichen großen Amplituden hauptsächlich für tiefe Töne; hohe Frequenzen (über 200 Hz) lassen sich nur schwer mit ihm untersuchen.

Vorliegende Untersuchungen wurden auf Grund einer Anregung von Herrn Dr. Erwin Meyer ausgeführt.

(Eingegangen 25. November 1931.)

Über die Verwendung organischer Substanzen in der Hochvakuumtechnik, insbesondere bei dem Betrieb von Hochvakuum-Pumpen.

Von Maruscha von Brandenstein und Hans Klumb[1]).

Es ist ein Problem von nicht zu unterschätzender Bedeutung, das giftige Quecksilber aus Laboratorien und Betrieben zu entfernen und durch weniger gefährliche Substanzen zu ersetzen. Der Dampfdruck des Quecksilbers ist bei Zimmertemperatur relativ hoch. Dies verbunden mit der niedrigen optischen Anregungsspannung, sowie der großen chemischen Aktivität gegenüber den meisten Metallen lassen den Stoff bei vielen Untersuchungen recht unangenehm werden. Es liegt daher der Gedanke nahe, nach einem geeigneten Ersatz zu suchen[2]).

Bis in die jüngste Zeit ist zur Füllung von Barometerverschlüssen, Dichtungsstellen und Manometern, sowie zur Füllung von Hochvakuumpumpen wohl ausschließlich Quecksilber verwandt worden, wenn man von der Verwendung von Fetten und Kitten als Dichtungsmittel für Schliffe und Hähne absieht. Doch wußte man bereits, daß man Vakua der Größenordnung $1 \cdot 10^{-1}$ Bar mit Hilfe einer Ölluftpumpe erreichen konnte.

Der erste, der versuchte zur Füllung von Vakuumpumpen andere Substanzen zu verwenden, war meines Wissens W. Gaede[3]), dem es gelang, mit einer Wasserdampfdiffusionspumpe Drucke der Größenordnung 1 Dyn/qcm zu erreichen. Es war daher nur noch eine Frage, wann und in welchem Maße die Physiker mit anderen Substanzen bekannt würden, die eine geeignete chemische Stabilität und hinreichenden Dampfdruck besaßen, um die Verwendung solcher Stoffe in der Hochvakuumtechnik in Angriff zu nehmen.

Burch[4]) sowie Hickmann und Sanford[5]) benutzten für diesen Zweck organische Substanzen.

1) Da in der vorliegenden Untersuchung die Drucke mit verschiedenen Manometersubstanzen gemessen wurden, was fortlaufend zu Umrechnungen Veranlassung geben würde, sind alle Drucke in Dyn/qcm = 1 Bar angegeben.

Da diese Druckangabe in der deutschen Literatur bisher nicht üblich war, möchte ich daran erinnern, daß 1 Dyn/pro qcm etwa einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mm *Hg*-Säule oder genau $9{,}81 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg*-Säule entspricht.

2) Siehe auch: Klumb, Naturwissenschaften **19**, 612, 1931.

3) W. Gaede, Ann. d. Phys. **46**, 357, 1915.

4) Burch, Nature **122**, 729, 1929; Burch, Proc. Roy. Soc. 1929. A. 125, S. 241.

5) K. C. D. Hickman und C. R. Sanford, Rev. of scient. Instr. Bd. 1, S. 144, siehe auch Englische Patentschrift 329918 vom 29. Mai 1930.

Problemstellung: An diese Arbeiten schließt sich unsere Untersuchung an und stellt sich die Aufgabe folgende Fragen zu klären:

1. Kann man bei Verwendung von Phtalaten in Diffusionspumpen ein Hochvakuum erhalten?

2. Welche besonderen Eigenschaften besitzen die für den Betrieb von Hochvakuumpumpen in Frage kommenden Substanzen.

3. Unter welchen Bedingungen arbeiten die mit diesen Substanzen beschickten Pumpen am günstigsten.

4. Können solche Substanzen auch in Vorvakuumpumpen oder als Manometerfüllungen verwendet werden.

Die Versuche mit Apiezon *B*: Zu Beginn des Jahres 1930 untersuchte der eine von uns auf Anregung von Herrn Professor Dr. Wehnelt mit der freundlichen Unterstützung der Osram A.-G. eine der von Burch gelieferten Substanzen. Diese Untersuchungen wurden aufgegeben.

Wir möchten jedoch die damals gewonnenen Resultate zusammen mit den bei unseren eigenen Versuchen erzielten angeben.

Das hier verwendete Apiezon *B* ist ein hellbraunes leichtflüssiges Öl. Es wurde in einer Gaedeschen Diffusionspumpe aus Glas verwendet. Als Vorvakuumpumpe diente eine rotierende Ölpumpe, die Druckmessung geschah mit einem Mac Leod.

Bestimmt wurden: 1. die günstigsten Arbeitsbedingungen der Pumpe. 2. die erzielbaren Saugeschwindigkeiten[1]) [2]).

Sie ergaben folgende Resultate. Die Pumpe liefert ein gutes Hochvakuum, sie ist jedoch abnorm empfindlich gegen Schwankungen der Heizung, vor allem gegen Überhitzung.

Die Substanz zersetzt sich im Laufe des Betriebes, verfärbt sich und gibt große Mengen von Wasserdampf ins Vorvakuum ab.

Beim Zulassen von Luft nimmt sie Gas auf und gibt es nur langsam wieder ab, so daß sie nach jedem Öffnen der Apparatur 12—24 Stunden entgast werden muß.

Die Evakuierungsgeschwindigkeit der Pumpe bei konstanter Heizung und Vorvakuumdruck in ihrer Abhängigkeit vom Druck im Hochvakuum gibt die Figur 1 an. Zum Vergleich ist die Evakuierungsgeschwindigkeit mit Quecksilberfüllung mit eingetragen.

Man sieht, daß die Evakuierungsgeschwindigkeit mit organischer Füllung hinter den mit Quecksilber erzielbaren zurückbleibt.

1) Gaede, Ann. d. Phys. **46**, 387, 1915.

2) H. Ebert, Zeitschr. f. Phys. **19**, 206, 1923.

Tabelle I.

Dampfdrucke von *di-n*-Butylphtalat in Dyn/cm².

Temperatur	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°
Dampfdruck	21	36	60	150	220	300	370	450

Wir ziehen hieraus den Schluß, daß bei von Burch hergestellten Ölen im Prinzip die Erzeugung eines Hochvakuums möglich ist, daß aber die genannten nachteiligen Eigenschaften eine allgemeine Verwendung kaum möglich erscheinen lassen.

Die Untersuchungen am *n-di*-Butylphtalat. Das *n-di*-Butylphtalat, das unter dem Namen Palatinol *C* von der I. G. Farbenindustrie geliefert wird, ist eine wasserhelle Flüssigkeit. Sie hat einen charakteristischen Geruch, der bei längerer Destillation im Vakuum verschwindet,

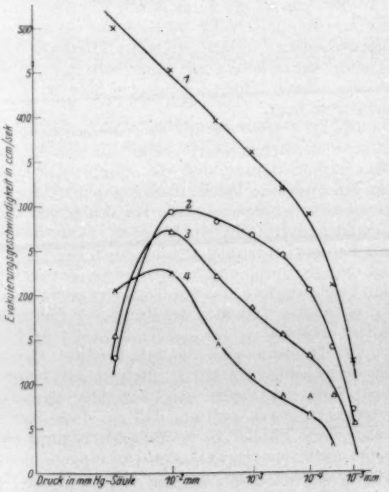


Fig. 1.

aber nach längerem Stehen in Luft wiederzukehren scheint.

Da die Substanz für manche physikalischen Zwecke brauchbar zu sein scheint, haben wir zunächst eine Anzahl ihrer uns interessierenden physikalischen Konstanten bestimmt. Die Genauigkeit dieser Bestimmungen ist, ihrem mehr technischen Zweck entsprechend, nicht groß.

Die physikalischen Konstanten. Das *n-di*-Butylphtalat ist optisch durchlässig in einer Schichtdicke von 25 mm bis etwa 3200 A. E. nach kurzen Wellen zu. Der Brechungsquotient ist 1,381 bei 16 Grad. Die Dichte beträgt 1,05; der Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit beträgt $7{,}6 \cdot 10^{-4}$, der Koeffizient der inneren Reibung der Flüssigkeit = 0,37. Der Koeffizient der inneren Reibung des Dampfes $3 \cdot 10^{-4}$.

Die Kapillarkonstante ist 35 Dyn/mm. Die Verdampfungswärme ist etwa 50 Kalorien pro Gramm, die spezifische Wärme der Flüssigkeit ist gleich 0,4 cal.

Das *n-di*-Butylphtalat benetzt Glas. In Röhren bilden sich sehr gute konvexe Menisken aus, die ein gutes Ablesen an Manometern gestatten. Den Dampfdruck des *n-di*-Butylphtalats in Abhängigkeit von der Temperatur gibt die obenstehende Tabelle I an.

Chemisches Verhalten. Die Metalle Kupfer, Messing, Eisen, Zink werden vom heißen Phtalat angegriffen; nicht merklich werden angegriffen Zinn, Aluminium, Chrom, Blei und Nickel. Beim Erhitzen an Luft bräunt sich die Substanz rasch, wogegen beim Erhitzen im Vakuum auch nach Wochen keine Verfärbung zu bemerken ist. Hahnfett scheint vom Phtalat gelöst zu werden. Beim Erhitzen gibt die Substanz dauernd Gas ab und zwar wird bei zwölfstündigem Erhitzen etwa das hundertfache des Flüssigkeitsvolumen Gas entwickelt beim Druck von 1 Bar. Dieses Gas kondensiert bei der Temperatur der flüssigen Luft vollständig. Es dürfte sich dabei um Wasserdampf und Butylen handeln, evtl. auch Butylalkohol und Phtalsäure.

Das Verhalten gegenüber fremden Gasen. Das Butylphtalat nimmt Gase (Luft, Wasserdampf) in beträchtlicher Menge auf. Es gibt sie zum Teil bei einer Verminderung des Außendrucks wieder ab, der Rest muß erst durch kräftiges Erhitzen über einige (4—6) Stunden ausgetrieben werden.

Die günstigsten Betriebsbedingungen. Zur Aufsuchung der günstigsten Betriebsbedingungen wurden die mit Phtalat beschickten Pumpen an ein Mac-Leod-Manometer angeschlossen und bei einem gegebenen Vorvakuum der Druck im Hochvakuum bei verschiedener Heizung und Kühlung bestimmt.

Wir verwendeten bei unserer Untersuchung eine kleine Diffusionspumpe aus Glas mit Luftkühlung, die wir uns nach den Angaben von Hickman und Sanford gebaut hatten. Die Pumpe wurde mit Gas geheizt, später mit Elektrizität. Fig. 2.

Tabelle II.

(Luftgekühlte Pumpe.)

Erzielter Druck im Rezipienten als Funktion der Temperatur im Siedegefäß.

1. Temperatur	115^0	119^0	122^0	126^0	130^0	133^0	137^0	141^0
Druck in Dny/cm²	10	5.5	$7.7 \cdot 10^{-1}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-1}$	2

2. Temperatur	115^0	119^0	122^0	126^0	128^0	130^0	133^0
Druck in Dyn/cm²	4	3	2	$9 \cdot 10^{-1}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	2	2

Vorausgeschickt muß werden, daß alle solche mit Kohlenwasserstoff beschickten Pumpen ein gutes Vorvakuum verlangen, nämlich etwa 10 Bar. Diese Untersuchungen ergaben folgendes:

Das Phtalat arbeitet erst nach längerem Entgasen einwandfrei. Sodann ist die Pumpe nur innerhalb eines engen Temperaturbereiches fähig ein Vakuum herzustellen, das kleiner ist als 0,1 Bar. Dieser Temperaturbereich ist ungewöhnlich schmal (wenigstens bei der luftgekühlten Pumpe). Einen Eindruck des Verhaltens sollen die Werte der Tabelle II geben.

Fig. 2.

Der Temperaturbereich, wie sich aus diesen Werten ergibt, ist so schmal, daß es mit Gasheizung unmöglich ist, die Pumpe auf längere Zeit in Betrieb zu halten. Wir verwendeten daher Temperaturbäder, deren Temperatur längere Zeit über konstant gehalten werden konnte. Wir haben auch elektrische Heizung verwandt, doch machen sich hier oft die Schwankungen des Leitungsnetzes unangenehm bemerkbar. Das Bild, das unsere Untersuchungen liefern, ist demnach folgendes:

Steigert man die Temperatur der Treibsubstanz allmählich, so beginnt bei einer bestimmten Temperatur die Pumpe zu arbeiten, die Saugleistung und damit die Güte des erzielbaren Vakuums steigen an. Bei weiteren Erhöhungen der Temperatur, nimmt die Saugleistung sehr rapide ab und die Pumpe stellt ihre Tätigkeit ein. Dies kann durch Eintreten einer thermischen Zersetzung der Substanz bei höheren Temperaturen erklärt werden. Hierüber entscheidet der Versuch mit einer wassergekühlten Pumpe, deren Arbeitsbereich bei höheren Temperaturen liegt.

Die bei Versuchen mit einer wassergekühlten Pumpe erhaltenen Werte zeigt die Tabelle III. Man ersieht daraus, daß die Pumpe sehr wohl ein Hochvakuum liefert, daß sogar der Arbeitsbereich ein größerer ist, als bei den früher verwendeten luftgekühlten Pumpen. Durch diesen Befund ist die Vorstellung einer Begrenzung der Saugleistung durch thermische Zersetzung der Triebsubstanz als unzulässig erwiesen. Man kann aber das Verhalten der Pumpen in folgender Weise erklären:

Der Diffusionsspalt der luftgekühlten Pumpe ist relativ schlecht gekühlt; infolgedessen können sich Teile des Spalts im Laufe des Betriebes erhitzen, so stark erhitzen, daß das diese Stellen bedeckende Phtalat zu verdampfen beginnt und einen nach der Hochvakuumseite hingerichteten Dampfstrom erzeugt, der das Herandiffundieren der Gasmoleküle erschwert oder unmöglich macht. Daß diese Auffassung die zutreffende ist, zeigen unsere Untersuchungen an einigen speziell konstruierten Pumpenmodellen. Es ist zu bemerken, daß die in den Tabellen angegebenen Temperaturen die Temperaturen der Treib-

Tabelle III.

(Wassergekühlte Pumpe.)

Erzielter Druck im Rezipienten als Funktion der Temperatur im Siedegefäß.

Temperatur	122^0	126^0	129^0	133^0	137^0	141^0	$1\cdot 6^0$
Druck in Dyn/cm²	$3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$

substanz im Siedegefäß der Pumpe sind. Ist die Pumpe im Ofen oder im Temperaturbad, so muß dessen Temperatur wesentlich höher liegen.

Ist die Lage des Arbeitsbereichs einer Pumpe einmal festgestellt und sind die nötigen Vorkehrungen zur Konstanthaltung der Temperatur getroffen, so arbeitet eine solche kleine luftgekühlte Pumpe lange Zeit über recht zuverlässig. Wir möchten dennoch, allerdings mit gewissem Vorbehalt, eine Beobachtung mitteilen. Wir glauben bemerkt zu haben, daß die Treibsubstanz nach sehr langem Betriebe (von mehreren Wochen) ihre günstigen Eigenschaften zum Teil verliert, so daß es immer schwieriger wird, ein gutes Vakuum zu erreichen. Ob dieses Verhalten auf eine chemische Änderung der Substanz zurückzuführen ist, steht noch dahin.

Das neue Pumpenmodell. Unsere Untersuchungen über die Eigenschaften verschiedener, mit Kohlenwasserstoffen beschickter, Diffusionspumpen erlauben es, eine Reihe von Forderungen aufzustellen, denen eine mit organischen Substanzen zu betreibende Diffusionspumpe genügen muß.

Es sind dies die folgenden:

1. Die Pumpe muß möglichst weite Dampfrohre besitzen, damit mit niedriger Temperatur gearbeitet werden kann.

2. Der Saugspalt muß so gekühlt sein, daß kein Aussetzen der Pumpwirkung durch lokale Erhitzung der Spaltwände möglich ist.

3. Der Dampfstrahl muß so geführt sein, daß es ausgeschlossen ist, daß ein Teil der Dampfmoleküle, an heißen Stellen reflektiert, nach dem Hochvakuum hin abströmen kann.

Um diesen Forderungen zu genügen haben wir das Pumpenmodell konstruiert das Figur 3 zeigt. Charakteristisch für dieses Modell sind die sehr großen lichten Weiten. Der Dampf strömt aus dem elektrisch geheizten Siedegefäß S durch das Dampfrohr D nach oben, kehrt seine Richtung in der Umkehrhaube U um und strömt durch den Ringspalt R nach unten. Die Gasmoleküle diffundieren vom Hochvakuum her durch den Diffusionsspalt d in den Dampfstrom und werden von diesem nach dem Vorvakuum hin mitgeführt. Neuartig an diesem Modell sind zwei Einzelheiten:

1. Der Pumpeneinsatz d. h. Dampfrohr und Umkehrhaube sind nur lose in den Pumpenmantel eingeschoben. Die Dichtung zwischen Dampfraum und Vorvakuumraum wird durch die Treibsubstanz selbst bewirkt. Um zu vermeiden, daß die Dämpfe der Treibsubstanz von der Dichtungsstelle nach dem Hochvakuum hin strömen ist der lange schmale Ringspalt r vorgesehen, der von außen scharf gekühlt wird.

2. Die Kühlung der Pumpe erfolgt durch von außen aufgesetzte Metallmäntel mit Luftkühlung oder durch umgelegte wassergekühlte Bleirohre oder aufgeschobene, wasserdurchflossene Doppelmäntel aus Metall. Es ist dabei vorteilhaft, zur Erzielung eines besseren Wärmeübergangs, das Glas der Pumpe von außen mit

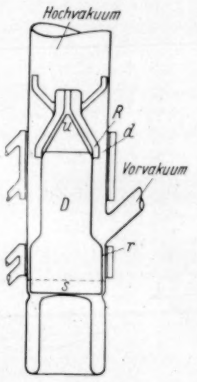


Fig. 3.

einer festhaftenden Schicht eines gut Wärme leitenden Metalls zu überziehen, auf welche dann mit gutem thermischen Kontakt die Kühlmäntel aufgeschoben werden können.

Die Pumpe braucht ein Vorvakuum von etwa 30 Dyn/qcm. Das erreichbare Hochvakuum ist kleiner als 10^{-2} Dyn/qcm. Die Heizleistung der Pumpe beträgt 100—150 Watt.

Die Sauggeschwindigkeit der Pumpe ist nach unseren vorläufigen Beobachtungen recht groß (Weite des Diffusionsspalts 5 mm) jedoch können wir Zahlenwerte noch nicht sicher angeben. Die genauere Untersuchung von Saugleistung und Grenzvakuum in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Treibsubstanz usw. ist noch im Gange.

Die Frage des Grenzvakuums. Die Arbeit von Hickman und Sanford läßt die Frage ungeklärt, ob mit Hilfe der von ihnen angegebenen Substanzen ein Hochvakuum, z. B. ein Absolutdruck kleiner als 10^{-2} Bar erreicht werden kann.

Wir verwandten zur Untersuchung ein Ionisationsmanometer und suchten das Grenzvakuum zu bestimmen, das sich mit Hilfe einer luftgekühlten Glaspumpe des von Hickman und Sanford angegebenen Modells erreichen läßt. Die Messungen geschahen in der Weise, daß das Ionisationsmanometer und eine Mac Leod

Tabelle IV.

Erzielter Druck im Rezipienten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Temperatur	126°	129°	133°	137°	141°	~ 149°
Druck in Dyn/cm²	$3 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$\sim 1 \cdot 10^{-2}$

parallel an die Pumpe gelegt wurden, das Ionisationsmanometer mit Hilfe des Mac Leod bis zur Grenze von dessen Meßbereich geeicht wurde und die Eichkurve in angemessener Weise nach niedrigeren Drucken hin extra poliert wurde. Wir sind uns darüber im Klaren, daß eine solche Extrapolation bei diesen Drucken als bedenklich anzusehen ist, doch erstreckt sie sich bei unserem Versuch über einen so kleinen Bereich, daß wir sie vornehmen zu dürfen glaubten. Um das Ionisationsmanometer vor dem Quecksilberdampf des Mac Leod und organischen Dämpfen, die von der Pumpe abgegeben werden konnten, zu schützen, war eine Ausfrierfalle vorgesehen, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Eine Anzahl solcher Eichreihen wurde aufgenommen, unter Benutzung der Mittelwerte der an sich stark streuenden Werte die Eichgerade des Ionisationsmanometers gezeichnet und diese Gerade nach niedrigen Drucken zu linear extrapoliert. Unsere niedrigsten Galvanometerausschläge, die wir bei den einzelnen Meßreihen erhielten, waren 3, 8, 9 und 10 mm. Sie liefern unter Benutzung der Eichgeraden Druckwerte von $3{,}5 \cdot 10^{-3}$, $8{,}1 \cdot 10^{-3}$, $9{,}5 \cdot 10^{-3}$ und $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ Dyn/qcm. Man darf diesen Werten entnehmen, vorausgesetzt, daß unsere oben erwähnte Extrapolation zulässig ist, daß sich Drucke erzielen lassen, die kleiner sind, als $1 \cdot 10^{-2}$ Bar. Die Pumpe wäre demnach für die meisten vakuumtechnischen Arbeiten als brauchbar anzusehen.

Die Verwendung des *n-di*-Butylphtalat in Dampfstrahlpumpen. Hickman und Sanford erwähnen, daß die Verwendung ihrer organischen Substanzen in mehrstufigen Pumpen nicht möglich sei, da solche Pumpen kein Hochvakuum lieferten. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da die mehrstufigen Pumpen zu ihren Betriebe hohen Dampfdruck brauchen, also eine hohe Arbeitstemperatur erfordern.

Wir führten Versuche aus mit einer Volmerschen Dampfstrahlpumpe mit Phtalatfüllung und erhielten, ausgehend von einem Vorvakuumdruck von etwa 1 mm Quecksilbersäule, auf der Hochvakuumseite Drucke von 3 Bar. Wenn es daher auch unmöglich erscheint, mehrstufige Pumpen mit organischen Substanzen zu betreiben, so ist doch die Möglichkeit gegeben durch Hintereinanderschalten zweier oder mehrerer Pumpen, ausgehend von einigen Millimetern Vorvakuumdruck, ein Hochvakuum zu erzeugen. Es ist hierbei zweckmäßig, um die Treibsubstanz der eigentlichen Hochvakuumstufe vor den von der Vorvakuumdampfstrahlpumpe abgegebenen Zersetzungsprodukten zu schützen, zwischen die beiden Pumpen eine Kühlvorrichtung einzulegen.

Versuche mit Paraffinen. Unsere Beobachtungen über die Gasaufnahme durch die organischen Treibsubstanzen in Hochvakuumpumpen legen uns die Frage nahe, auf welche Weise dieser so störende Übelstand vermieden werden könnte. Ein möglicher Weg ist zweifellos der, daß man solche Substanzen verwendet, die eine so große Viskosität besitzen, daß sie sich im Ruhezustand der Pumpe nur langsam mit Gas beladen können. Besonders günstig müßten die Substanzen sein, die sich bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in festem Zustande befinden. Um diese Voraussetzung zu prüfen, beschickten wir unsere Pumpe mit Paraffin. Die Pumpe lieferte, mit dem Mac Leod gemessen, bei diesen Versuchen Drucke kleiner als 10^{-2} Bar, erwies sich als sehr zuverlässig und belud sich, soweit wir feststellen konnten, weit weniger mit Gas, als es flüssige Substanzen tun. Die mit Paraffin beschickte Pumpe besitzt außerdem die günstige Eigenschaft, innerhalb eines relativ breiten Temperaturbereichs einwandfrei zu arbeiten, wie es die Tabelle IV zeigt.

Gleichzeitig versuchten wir durch Zusatz von Paraffinen zu *n-di*-Butylphtalat dessen Viskosität zu erhöhen und fanden, daß Paraffinzusätze von etwa 10 Proz. ausreichten. Die Versuche über diese Fragen sind noch nicht abgeschlossen, aber es ist zu erwarten, daß sich auf diesem Wege brauchbare Resultate erzielen lassen.

Die Verwendung des Butylphtalats in Manometern. Wir untersuchten Butylphtalate in Mac Leods und abgekürzten Manometern, mußten jedoch feststellen, daß das Lösungsvermögen dieser Substanzen für Gase so groß ist, daß eine Verwendung in Manometern kaum in Frage kommen kann und nur unter Verwendung peinlichster Vorsichtsmaßnahmen möglich ist.

Beschluß.

Zusammenfassend möchten wir aus unseren Versuchen folgende Ergebnisse als sicher und hinreichend wichtig entnehmen.

1. Es ist möglich mit luftgekühlten Diffusionspumpen und organischen Substanzen als Treibsubstanz Drucke der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-3} Dyn/qcm zu erzeugen.

2. Die nachteilige Eigenschaft der großen Temperaturabhängigkeit des Arbeitsbereiches ist durch konstruktive Mängel der einfachen Glaspumpe hervorgerufen und kann behoben werden durch Verbesserung der Pumpe und durch Verwendung solcher Substanzen als Treibsubstanz, die einen noch geringeren Dampfdruck als das Phtalat besitzen.

3. Die organischen Substanzen lassen sich nicht in mehrstufigen Hochvakuumpumpen verwenden, wohl aber in einfachen Dampfstrahlpumpen, die dann einen Druck von etwa 5 Bar bei einem Vorvakuum von einigen 1000 Bar erzeugen können. Zur Erzeugung eines Hochvakuums muß dieser Pumpe eine Diffusionsstufe, — evtl. unter Zwischenschaltung einer Kühlvorrichtung, — vorgeschaltet werden.

4. Die lästige Gasaufnahme der Treibsubstanz ist durch Verwendung fester Treibstoffe zum Teil vermeidbar.

5. Das *n-di*-Butylphtalat läßt sich als Manometerfüllung im allgemeinen nicht verwenden.

Es ist zu wünschen, daß zur Klärung dieser für die Physik des Hochvakuums nicht bedeutungslosen Fragen, bald möglichst viel und vielseitig gewonnenes Versuchsmaterial geschaffen wird. Wir nehmen die Gelegenheit wahr, Herrn Prof. Dr. Wehnelt für sein, dieser Untersuchung entgegengebrachtes Interesse herzlichst zu danken. Zu Dank verpflichtet sind wir auch den Herren der Osram A.-G., insbesondere Herrn Dir. Dr. Mai und Herrn Dr. Statz, für manche Anregung und Beihilfe zu dieser Untersuchung. Herr stud. phil. Haase hat uns in liebenswürdigster Weise bei den Messungen unterstützt. Auch ihm sagen wir unseren herzlichen Dank.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß bei Verwendung organischer Substanzen in einfachen luftgekühlten Diffusionspumpen bei Verwendung von flüssiger Luft Vakua der Größenordnung 10^{-3} Dyn/qcm erzeugt werden können, daß solche Substanzen in Vorvakuumdampfstrahlpumpen verwendet werden können und daß sich auch feste Substanzen, wie Paraffin, in Hochvakuumpumpen als Treibsubstanzen verwenden lassen. Ein für den Betrieb mit Kohlenwasserstoffen geeignetes Pumpenmodell wird beschrieben.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 24. November 1931.)

BESPRECHUNGEN.

L. Gay, Cours de Chimie-Physique. I. Bd. Gr.-8°. XII u. 705 S., mit 164 Fig. Paris 1930. Librairie Scientifique Hermann et Cie. Brosch. Fr. 85.—.

Das gesamte Werk, dessen erster Band hier vorliegt, soll aus drei Bänden ähnlichen Umfanges bestehen. Das Hauptziel des Verfassers besteht durchaus nicht darin, vielerlei Kenntnisse zu vermitteln; sondern darin, in ganz gründlicher, vom Elementaren sorgsam aufbauender Weise in das gesicherte Gedankengut der klassischen physikalischen Chemie einzuführen. Die Darstellung scheut keine Breiten, wenn es sich darum handelt, die Eindeutigkeit gewisser Begriffe darzulegen oder die Voraussetzungen wichtiger Gesetze so streng wie nur möglich einzugrenzen. In dieser Hinsicht werden an die Geduld des Lesers gelegentlich erhebliche Ansprüche gestellt. Es liegt in diesem Werk eine Leistung vor, die ausschließlich auf ihren, auch äußerlich stark betonten, pädagogischen Wert zu beurteilen ist. Die Tendenz, dem Studenten die klassischen Gedankengänge so eingehend und sauber wie möglich vorzuexerzieren, hat zweifellos ihre großen Vorzüge, allerdings muß sich der Leser zu einem ruhigen Selbststudium eines so umfassenden Werkes genügend Zeit nehmen können. Das Buch kann seinen eigentümlichen Nutzen etwa dann entfalten, wenn kritische Leser kürzerer Werke an den oft gefährlichen Stellen straucheln, welche durch Wendungen wie: „Eine einfache Überlegung lehrt . . ." oder durch das Wort: „Offenbar" kenntlich sind. — An dieser Stelle kann nicht auf Einzelheiten der Darstellung eingegangen werden, die oft vom Herkömmlichen abweicht und im Hinblick auf die Gesamthaltung des Werkes häufig zu seinem entschiedenen Vorteil. Experimentelle Dinge werden sachgemäß kritisch besprochen. Beispiele fast ausschließlich technischen oder praktischen Interesses enthält ein Anhang mit Aufgaben. — Den ersten Teil bildet: Allgemeine Thermodynamik (Einheiten; Mechanische Energie; Potential; Kinetische Energie; Thermometrie; Kalorimetrie; Äquivalenzprinzip (I. Hauptsatz); Thermochemie; Prinzip von Carnot-Clausius und direkte Anwendungen). Der zweite Teil heißt: Studium der verdünnten Gase und der Kristalle (Volumetrie der verdünnten Gase; ihre Energetik; kinetische Gastheorie; Molwärme der Gase; Kristallbau; Molwärme fester Stoffe); als dritter Teil folgt: Osmose, Phasenregel (Osmotisches Gleichgewicht; Phasenregel; Monovariante Systeme); schließlich als vierter Teil: Reine Stoffe (Phasengleichgewichte, Verdampfen, Sublimieren, Schmelzen; Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes, Gleichung von v. d. Waals;

Korrespondierende Zustände; Gravitationsgleichgewicht in flüssiger Mischung; Diffusion; Anwendung auf Brownsche Bewegung; Tammanns Theorie des kristallisierten Zustandes, Allotropie).

Das Buch enthält kein Literaturzitat oder irgendeine Andeutung, wo man über Einzelheiten an der Quelle nachlesen kann. Die Figuren sind primitiv, manche könnten klarer sein. Historische Angaben sind knapp und nicht von letzter Zuverlässigkeit. Der Preis des Buches ist außerordentlich niedrig. — Man muß die offenbar in eigener intensiver Lehrtätigkeit erarbeitete selbstständige pädagogische Einstellung des Verfassers als Hauptaktivum dieses Unternehmens anerkennen und werten. Das Buch kann besonders Allen nützlich sein, die als Lehrende in praktischen oder theoretischen Übungen an die fortgeschrittneren Studenten tiefer eindringende Erläuterungen über die wichtigsten Grundlagen der klassischen physikalischen Chemie zu geben haben.

L. Ebert.

Handbuch der anorganischen Chemie. Hrsg. von R. Abegg, Fr. Auerbach und I. Koppel. Vierter Band, dritte Abteilung, zweiter Teil, A, Lieferung 1. Eisenatom und Eisenmetall. Bearbeitet von J. Meyer (Atomgewicht), E. Rabinowitsch (Eisenatom), K. Fischbeck (Darstellung von reinem Eisen; physikalische Eigenschaften), D. Deutsch (Kolloides Eisen), H. Danneel (Elektromotorisches und elektrochemisches Verhalten). Leipzig 1931. S. Hirzel. Geh. RM 40.—.

Mit der vorliegenden Lieferung des Abeggschen Handbuches, die ebenso wie die vorhergehende das Thema Eisen behandelt und in kurzem Abstand auf diese folgt, wird ein weiterer Schritt zur Auffüllung einer seit Jahrzehnten in der anorganischen Literatur vorhandenen Lücke getan. Wenn auch dasselbe Thema gleichzeitig (z. T. sogar mit Vorsprung) im neuen Gmelin erscheint, so wird dadurch der Wert der Darstellung im Sinne Abeggs in keiner Weise beeinträchtigt, worauf der Referent bereits früher hingewiesen hat (Physik. Zeitschr. **32**, 814, 1931).

Die jetzt erschienene Lieferung dürfte nicht nur für den Chemiker, sondern ganz besonders für den Physiker und physikalischen Chemiker von großem Interesse sein, da neben der Darstellung reinen Eisens vornehmlich die physikalischen Eigenschaften behandelt werden: Atomgewicht von Jul. Meyer; Eisenatom von E. Rabinowitsch; Darstellung von reinem Eisen von K. Fischbeck; phyrophores und kolloidales Eisen von K. Fischbeck und D. Deutsch; Aggregatzustände und ihre Existenzgebiete, Raumgitter und Kristallform, Volumen und Dichte — Ausdehnung — Kompressibilität, mechanische Eigenschaften, chemische Eigenschaften, magnetische Eigenschaften, elektrische Eigenschaften von K. Fischbeck; optische Eigenschaften von W. Schütz; elektromotorisches und elektrochemisches Verhalten von H. Danneel. Bei der Abfassung des Abschnitts über die Darstellung von Eisen haben — worauf der Herausgeber besonders hinweist — insofern erhebliche Schwierigkeiten bestanden, als daß eine eingehende Berücksichtigung der umfangreichen Technologie im Rahmen des Handbuches naturgemäß nicht möglich war. Dementsprechend ist die Technologie nur kurz, lehrbuchartig geschildert worden unter besonderer Berücksichtigung der Reindarstellung des Eisens. Es muß hervorgehoben werden, daß dem Verfasser des Abschnitts diese schwierige Aufgabe sehr gut gelungen ist. In dem großen Abschnitt über die Eigenschaften des Eisens dagegen konnten die wissenschaftlichen Forschungsergebnisse der Eisenkunde umfassend berücksichtigt werden, so daß dieser Abschnitt an Vollständigkeit wohl kaum etwas zu wünschen übrig läßt. Die Angaben über die Eigenschaften des Eisens beziehen sich dabei weniger auf das reine Eisen — da von diesem nicht genügend Messungen vorliegen, — sondern hauptsächlich auf die reineren technischen Eisensorten, was besonders für den Technologen von Wichtigkeit ist. Am Anfang des Bandes findet sich ein Abschnitt über das Atomgewicht und über das Eisenatom, in dem die z. Zt. bekannten Atomdaten systematisch zusammengestellt sind.

Die vorliegende Lieferung des Eisenbandes dürfte daher allgemein eine gute Aufnahme finden.

A. Schleede.

P. Debye, Molekülstruktur. Leipziger Vorträge 1931. Gr.-8°. VII u. 197 S., mit 44 Figuren. Leipzig 1931. S. Hirzel. Kart. RM 10.—.

Molekülstruktur ist wieder eine chemische Angelegenheit geworden. Das zweiatomige Molekül ist im wesentlichen erforscht und man wendet sich verwickelteren Dingen zu. Die Methoden der Behandlung sind primitiver geworden, weil hier die Forschung ja erst beginnt, leichter verständlich und anschaulicher. Diese Umorientierung der Molekülforschung in den letzten zwei Jahren tritt in dem vorliegenden Werk in überaus deutlicher Weise zum Ausdruck. Man findet hier von berufenster Seite die aktuellen Probleme und die zu ihrer Bearbeitung angewandten Methoden, wie auch die einstweiligen Resultate dargestellt. Ein Lehr- oder Nachschlagebuch will diese Sammlung von Vorträgen natürlich nicht sein, sondern eine Quelle von Anregungen für jeden der sich für Molekülstruktur interessiert und dieser Zweck wird erreicht.

Gleich der erste Vortrag von K. L. Wolf führt mitten in die Chemie. Stereochemische Fragen, die optische und cis trans Isomerie, das Problem der einfachen und doppelten $C-C$ Bindungen werden im Zusammenhang mit dem Dipolmoment und der Polarisierbarkeit chemischer Radikale diskutiert. Im zweiten Vortrag geht hingegen R. Mecke von den Vorstellungen aus, die sich bei zweiatomigen Molekülen bewährten, und sucht nach deren Muster Modelle und Begriffe für vielatomige Moleküle zu bilden. Die Ultrarotspektren und Ramanfrequenzen erlauben Schlüsse auf die Bewegungstypen der Moleküle und die bei diesen Bewegungen wirkenden Kräfte. Eine Theorie des Ramaneffekts an mehratomigen Molekülen und Kristallen wird im 3. und 4. Vortrag von F. Rasetti und G. Placzek entwickelt und auch auf einfache Modelle und Moleküle angewandt. Die 3 nächsten Vorträge wenden sich von der Struktur der Moleküle zu dem Problem des am Molekül stattfindenden Prozeß. In dieser viel schwierigeren Frage ist das zweiatomige Molekül noch ein willkommener Führer. Das Ergebnis eines Zerfallsprozesses, die Dissoziation wird von H. Sponer an bandenspektroskopischem Material besprochen. V. Henri und R. de L. Kronig behandeln hingegen einen Spezialfall des reagierenden Moleküls selbst, die Prädissoziation. Henri resumiert eine Reihe der in letzter Zeit bekannt gewordenen Beispiele während Kronig in der bei

ihm gewohnten Klarheit und Kürze den Prozeß und seine Ursache darlegt. Endlich gibt G. Herzberg einen kurzen Abriß über die Elektronenstruktur der zweiatomigen Moleküle mit einigen interessanten Ausblicken auf mehratomige. W. Weizel.

H. Barkhausen, Elektronenröhren. 1. Band. Allgemeine Grundlagen. Gr.-8°. XII u. 171 S. mit 118 Fig. 4. Auflage. Leipzig 1931. S. Hirzel. RM 6.—, geb. RM 7.50.

Infolge der schnellen Weiterentwicklung der Funktechnik in den letzten Jahren ist der Band I des bekannten Werkes [Elektronen-Röhren] einer vollständigen Umarbeitung unterzogen worden. Dazu zwang einmal die Einführung der neuen Röhren mit Thorium- und Bariumfäden und ferner die durch die Einführung des Rundfunkes bedingte Änderung der Dimensionierung der Schaltelemente. Denn der Rundfunk stellt naturgemäß ganz andere Ansprüche an die Nieder- und Hochfrequenzverstärker als die gewöhnliche Telegraphie. Neu aufgenommen wurde ein Abschnitt „Theorie der Schaltungen", in dem alle Grundlagen zusammengefaßt sind, die in den Abschnitten der anderen Bände immer wieder gebraucht werden. Dafür wurde das Kapitel der Verstärker fortgelassen, das in Band II gebracht werden soll. Der Inhalt gliedert sich nunmehr in folgende Kapitel und Unterabschnitte: I. Teil. Allgemeine Grundlagen. A. Theorie der Röhren. 1. Röhren ohne Gitter. § 1. Die Gesetze der Elektronenbewegung im hohen Vakuum. § 2. Das Vakuum. § 3. Elektronenaustritt aus glühenden Drähten. § 4. Anlaufstrom. § 5. Raumladungsstrom. § 6. Elektroneneintritt in Metalle. § 7. Einwirkung von Magnetfeldern. 2. Röhren mit Gitter. § 8. Steuerspannung. § 9. Durchgriff. § 10. Steilheit und innerer Widerstand. § 11. Stromverteilung. § 12. Doppelgitterröhren. § 13. Technische Röhren. B. Theorie der Schaltungen. § 14. Gerichtete Wechselstromgrößen. § 15. Geometrische Örter, Resonanz. § 16. Zweipol-Theorie. § 17. Vierpol-Theorie, Transformator. § 18. Das Überlagerungsgesetz. — Inhalt und Ausführung des Bandes sind musterhaft. Er schließt sich den übrigen Bänden des Standardwerkes „Die Elektronenröhren" würdig an.

Herweg.

Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung — Agfa — der I. G. Farbenindustrie. Bd. II. Leipzig 1931. S. Hirzel. Preis kart. RM 10.—.

Schon kurze Zeit nach der Einleitung der Serie zusammenfassender Berichte hat das Wissenschaftliche Zentrallaboratorium der Photographischen Abteilung der Agfa einen zweiten stattlichen Band von 178 Seiten herausgegeben, der wieder eine Reihe interessanter Einzelaufsätze auf dem Gebiet der wissenschaftlichen und angewandten Photographie enthält, die an dieser Stelle nicht einzeln besprochen werden können. Der Inhalt, der von dem Leiter des Laboratoriums, Prof. Dr. J. Eggert im Vorwort kurz zusammengefaßt wird, setzt sich zusammen aus Arbeiten über die Empfindlichkeit der photogr. Emulsionen gegen Röntgenstrahlen, über die Temperaturabhängigkeit und Solarisation, über grundlegende sensitometrische Versuche, die Lichtausbeute des Magnesiumlichtes, das Umkehrverfahren, die Desensibilisierung und über die Chemie einiger Entwickler. Daran schließen sich einige Aufsätze über Tonfilm, Farbenfilm, Reproduktionstechnik und Röntgenphotographie und schließlich über die Eigenschaften der Gelatine und von Zellulosefasern. Man muß Herrn Eggert und seinen Mitarbeitern, den Herren Arens, Luft, Heisenberg, Rahts, Schulz, Dürr, Küster, Schmidt, von Kujawa, Heymer, Barth, von Holleben, Bister, und Bincer für die Veröffentlichung des großen wissenschaftlichen Materials sehr dankbar sein.

F. Weigert.

Karl K. Darrow, Elementare Einführung in die physikalische Statistik. Übersetzt von E. Rabinowitsch, mit einem Vorwort von Prof. M. Born. Leipzig 1931. S. Hirzel. RM 6.—.

In der gemeinverständlichen theoretischen Literatur, die bisher in deutscher Sprache erschienen ist, wurden die statistischen Probleme meist nur anhangsweise oder gar nicht behandelt. Es ist daher sehr begrüßenswert, daß durch die Übersetzung von Herrn Rabinowitsch dem deutschen Publikum das neue Büchlein von Darrow zugänglich gemacht würde, das sich zur Aufgabe stellt, mathematisch und physikalisch schon etwas vorgebildeten Lesern — etwa Ingenieuren oder mathematisch versierten Chemikern — die Grundzüge der neuen Statistik und ihre Anwendungsgebiete näherzubringen.

Der erste Teil des Buches behandelt die Grundlagen der drei Statistiken in sehr klarer und einfacher Weise. Speziell die Art der mathematischen Beweisführung — wie weit streng abgeleitet wird und was nur referiert wird — erleichtert das Lesen ungemein, wenn auch manchmal etwas zu wenig Gewicht auf die physikalische Interpretation der gewonnenen Formeln gelegt wird. Der Verfasser hält sich überall streng an den korpuskulartheoretischen Standpunkt und begründet z. B. das Versagen der klassischen Statistik durch Anwendung dieser auf das Lichtquantengas und zeigt dann, daß die Bosesche Definition der Wahrscheinlichkeit eines Zustands zur richtigen Strahlungsformel führt. Es wäre vielleicht günstiger gewesen, bei der Einführung der neuen Statistik auch das Wellenbild heranzuziehen, um die neue Abzählungsweise nicht so willkürlich erscheinen zu lassen, und um dem Leser zu zeigen, wie eng die neue Statistik mit der Dualität Welle-Korpuskel zusammenhängt.

Der zweite Teil ist ganz der Elektronentheorie der Metalle gewidmet, als wichtigstes Anwendungsgebiet der neuen Statistik. Die Art der Darstellung ist in diesem Teile beispielgebend dafür, wie man mit ganz wenigen Formeln, bloß durch Schilderung des physikalischen Sachverhaltes, bis in die letzten Einzelprobleme der theoretischen Forschung gelangen kann. Es werden neben den bekannten Ergebnissen in der Theorie der Leitfähigkeit und der spezifischen Wärme auch noch die Anwendung der Statistik auf die glühelektrischen und thermoelektrischen Erscheinungen, auf den Photoeffekt und den Paramagnetismus der Metalle behandelt und mit den experimentellen Resultaten verglichen; man gewinnt bei der Lektüre einen ausgezeichneten Überblick über das Erreichte und über die noch ausstehenden Probleme. Das Büchlein ist daher vor allem dem zu empfehlen, der sich in rascher und klarer Weise über die neue Elektronenstatistik orientieren will. E. Weisskopf.

H. Thiene, Glas. Bd. I. 363 S., mit 159 Abb. im Text. Jena 1931. G. Fischer. Broschiert RM 25.—, geb. RM 27.—.

Der Verfasser, Abteilungsvorsteher am Schottschen Glaswerk, gibt in diesem ersten Band seines Werkes eine sehr eingehende, zum größten Teil auch für den Physiker wertvolle und brauchbare Übersicht über die physikalischen Eigenschaften der Gläser. Behandelt sind die thermischen, mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften und zwar so ausführlich — zum großen Teil auch in Tabellen und graphischen Darstellungen —, daß es nur selten notwendig sein dürfte, auf die Originalliteratur zurückzugreifen; dies würde übrigens auch noch gar nicht möglich sein, da die Literaturhinweise vorerst nur durch Namen und Ziffern im Text gekennzeichnet sind und offenbar erst im zweiten Band die Hinweise selbst gesammelt gegeben werden sollen. Die akustischen und magnetischen Eigenschaften sind naturgemäß ganz kurz erledigt, ein einleitender Abschnitt enthält eine Übersicht über die technischen Herstellungs- und Untersuchungsmethoden. Die Ausstattung des Buches ist ebenso gediegen wie sein Inhalt. R. Seeliger.

W. C. Schumann, Elektromagnetische Grundbegriffe. (Ihre Entwicklung und ihre einfachsten technischen Anwendungen). 213 S., mit 197 Abb. im Text. R. Oldenbourg, Berlin u. München 1931. Brosch. RM 11.—.

Zweck und Inhalt des Buches, die ihm in einheitlicher und konsequenter Darstellung seinen Charakter geben, hat der Verfasser im Titel bereits treffend zusammengefaßt. Was er beabsichtigte, war weder eine Einführung in die eigentliche konstruktive Elektrotechnik, noch auch etwa eine handbuchartige Übersicht über das behandelte Thema zu geben, sondern die grundlegenden Begriffe, Vorstellungen und Gesetze möglichst klar und einfach zu entwickeln und darzustellen und zwar — das Buch ist entstanden aus einer einführenden Kursvorlesung für die Studierenden der Elektrotechnik — nicht in abstrakt abgeklärter Gestalt, sondern als Mittel zum Zweck, als Handwerkszeug, stets und bewußt in engster Fühlung mit den Anwendungsmöglichkeiten. Es ist also durchaus und gewollt ein Buch für Anfänger, aber es erhält seinen Wert und Reiz und seine eigene originale Note durch die langjährige Lehrerfahrung, die dahintersteht und durch den lebendigen Konnex mit den jungen Studierenden. Auch den jungen Physikern, mögen sie nun später in der Industrie oder im Lehramt unterkommen, wird man es nur wärmstens empfehlen können. R. Seeliger.

S. Frank, Meßentladungsstrecken (Ionenstrecken). 192 S., mit 183 Abb. Berlin 1931. J. Springer. Geh. RM 18.50, geb. RM 19.50.

Die Gasentladungen spielen in ihren Anwendungen zu Meßzwecken der verschiedensten Art in der Physik und Technik eine recht große Rolle, wohl kaum aber schon die Rolle, die ihnen zukommen sollte und könnte. Dies liegt zum Teil sicher nur daran, daß die einschlägige Literatur so außerordentlich umfangreich und zerstreut ist, daß es selbst den Spezialisten kaum mehr möglich ist, die Übersicht nicht zu verlieren, geschweige denn keine der vielen Einzelheiten zu vergessen. Es ist deshalb sicher eine sehr dankbare (aber auch eine sehr mühevolle) Aufgabe gewesen, die der Verfasser sich gestellt und, wie gleich gesagt sei, im wesentlichen auch sehr befriedigend gelöst hat. Behandelt werden, wie der Untertitel andeuten soll, die Anwendungen der selbständigen Entladungen und zwar einschließlich der gesteuerten Entladungen; nicht behandelt sind berechtigterweise die reinen Elektronenstrecken, aber leider auch — und diese noch mitzunehmen, hätte eine relativ nicht allzugroße Mehrbelastung ergeben — die unselbständigen und gemischt selbständigen Entladungen wie z. B. die Gaswiderstände, Dosimeter, Ionisationsmanometer u. dgl. Mit erstaunlicher Vollständigkeit hat der Verfasser das sehr umfangreiche Material gesammelt; von größeren Lücken ist wohl nur zu nennen, daß die Geigersche Zählkammer merkwürdigerweise ganz unerwähnt geblieben ist.

Bezüglich der Anordnung des Stoffes hat sich der Verfasser dazu entschlossen, nicht die zu messenden Größen, sondern die Meßprinzipe der Disposition des Buches zugrunde zu legen. Zur weiteren Orientierung ist dann am Schluß noch ein besonderes Verzeichnis der zu messenden Größen gegeben. Aber trotzdem ist es zunächst oft nicht leicht, irgendeine gewünschte Einzelheit sogleich zu finden. Ob eine andere Methode der Einteilung besser gewesen wäre und vor allem welche, ist schwer zu sagen; jedenfalls wird man zugeben müssen, daß es hier leichter ist, Kritik zu üben, als es selbst besser zu machen. Im übrigen ist jedem Abschnitt ein „Überblick" vorausgeschickt, in dem der Verfasser — vielleicht nicht immer ganz befriedigend — versucht hat, jeweils die physikalischen Grundlagen darzustellen. Doch was hier ausgesetzt werden könnte, tut dem Wert des Ganzen kaum Abbruch und man kann alles in allem jedenfalls nur wünschen, daß dies nützliche und schöne Buch die gebührende Anerkennung und Verbreitung findet.

R. Seeliger.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Göttingen Dr. K. Clusius für Physikalische Chemie, an der Universität Berlin Dr. Joseph Kölzer für Meteorologie.

Ernannt: Der Direktor der höheren Fachschule für Textilindustrie Oberstudiendirektor Dr. Karl Stirm zum ord. Honorarprofessor für chemische Technologie an der Technischen Hochschule daselbst, Dr. chem. techn. I. Auškāps zum ord. Professor für organisch-chemische Technologie an der Lettländischen Universität Riga.

Gestorben: Der frühere Professor der Chemie am New York City College Henry Friedburg, der Honorarprofessor für Geschichte der Mathematik an der Universität München Oberstudiendirektor Dr. Heinrich Wieleitner.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.